

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie physique

Professeur B. P. SUSZ

**Etude spectrographique de composés d'addition
intervenant dans la synthèse cétonique selon**

Friedel et Crafts :

**Absorption infrarouge des complexes formés par
le fluorure d'acétyle avec le trifluorure de bore
et les chlorures d'acétyle et de mésitoyle avec le
chlorure d'aluminium**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Jean-Jacques WUHRMANN

de

Winterthur (ct. de Zurich)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

Thèse N° 1265

Editions Médecine et Hygiène

GENÈVE

1957



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552321_0003

UNIVERSITÉ DE GENÈVE

FACULTÉ DES SCIENCES

Laboratoire de Chimie physique

Professeur B. P. SUSZ

**Etude spectrographique de composés d'addition
intervenant dans la synthèse cétonique selon
Friedel et Crafts :**

**Absorption infrarouge des complexes formés par
le fluorure d'acétyle avec le trifluorure de bore
et les chlorures d'acétyle et de mésitoyle avec le
chlorure d'aluminium**

THÈSE

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de Docteur ès sciences chimiques

par

Jean-Jacques WUHRMANN

de

Winterthur (ct. de Zurich)

Ingénieur-chimiste diplômé de l'Université de Genève
Assistant au Laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève

Thèse N° 1265

Editions Médecine et Hygiène
GENÈVE
1957



*La Faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
B.-P. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 3 janvier 1957.

pour le doyen :

B.-P. SUSZ

Thèse N° 1265

Les présentes recherches ont été effectuées pendant les années universitaires 1954-1956, au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, sous la direction de Monsieur le professeur B.-P. Susz.

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur le professeur B.-P. Susz pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie aussi Monsieur D. Janjic, Dr ès sciences, premier assistant au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, et Monsieur Ch. Herschmann, Dr ès Sciences, de leur précieux concours.

*La Faculté des sciences, sur le préavis de Monsieur le professeur
B.-P. Susz, autorise l'impression de la présente thèse, sans exprimer
d'opinion sur les propositions qui y sont énoncées.*

Genève, le 3 janvier 1957.

pour le doyen :

B.-P. SUSZ

Thèse N° 1265

Les présentes recherches ont été effectuées pendant les années universitaires 1954-1956, au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, sous la direction de Monsieur le professeur B.-P. Susz.

Je tiens à exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur le professeur B.-P. Susz pour le grand intérêt qu'il a porté à ce travail.

Je remercie aussi Monsieur D. Janjic, Dr ès sciences, premier assistant au laboratoire de chimie physique de l'Université de Genève, et Monsieur Ch. Herschmann, Dr ès Sciences, de leur précieux concours.

A MES PARENTS,

A MA FEMME.

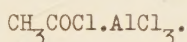
INTRODUCTION THEORIQUE

I. Structure des composés d'addition des halogénures d'acide.

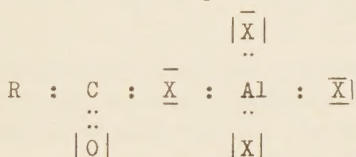
Lors des synthèses cétoniques selon Friedel et Craft on utilise une quantité moléculaire du catalyseur : chlorure d'aluminium, monomère, trifluorure de bore, par rapport à la quantité d'halogénure d'acide. Ces deux corps réagissent pour former un composé d'addition (complexe).

Menschuktin (1) montra le premier l'existence de tel composés par l'analyse thermique.

Boeseken (2), à la suite des travaux de Combes (3) e Perrier (4) parvint à isoler pour la première fois le complexe de CH_3COCl et Al_2Cl_6 ; il lui attribue la formule :



Thomas donne à ces composés la structure suivante :



où une paire d'électrons libres de l'atome d'halogène X est cédée à l'atome d'aluminium pour en compléter l'octet; l'halogénure d'aluminium réagit comme un acide de Lewis.

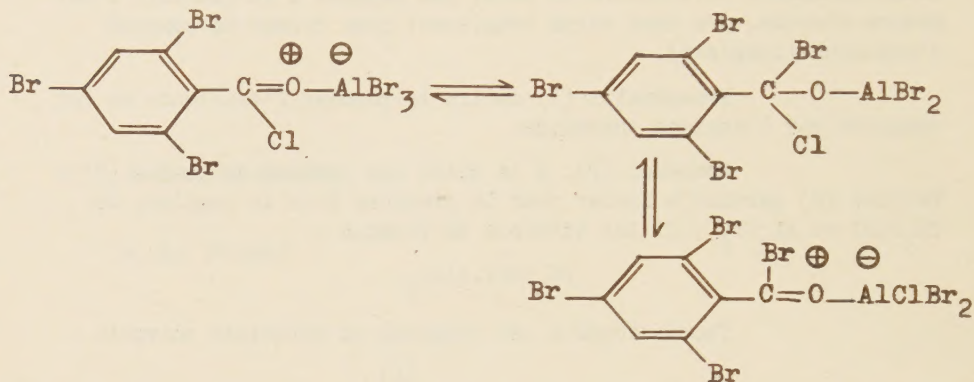
Meerwein (6) et Hückel (7) pensent qu'il y a rupture de la liaison covalente C-Cl et formation d'un ion carboxonium selon:



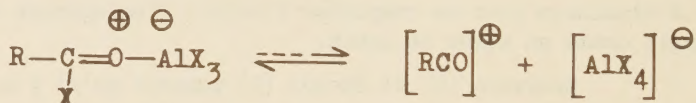
Wertyporoch et Firla (8) ont établi que la conductibilité moléculaire des halogénures d'acide est abaissée par l'addition de chlorure d'aluminium.

Fairbrother (9) a montré expérimentalement, par l'emploi de chlorure d'aluminium radioactif et de chlorure d'acétyle en présence de benzène, qu'il y avait dégagement de gaz chlorhydrique radioactif. Il l'explique par l'échange des atomes de chlore entre CH_3COCl et Al_2Cl_6 , qui ne peut s'effectuer selon lui que par l'intermédiaire d'un ion carboxonium.

Enfin Baddeley (10) a découvert qu'il y a échange des atomes d'halogène entre le bromure d'aluminium et les chlorures de 2.4.6.- tribromobenzoyl et le 2.4.6.- triméthylbenzoyl (mésitoyle). Ceci renforcerait la thèse de Faitbrother, car l'empêchement stérique dû aux atomes de brome (ou aux groupes méthyle) dans le 2.4.6.-tribromobenzoyl (ou le 2.4.6.- triméthylbenzoyl) élimine la possibilité d'échange selon :

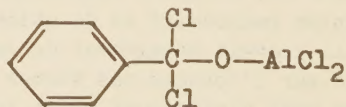


D'autre part le chlorure de 2.4.6. $\odot$ tribromobenzoyl effectue facilement la synthèse de Friedel-Crafts avec le mésitylène et le m-xylène. Le composé d'addition serait ionisé, mais Baddeley pense que l'ion carboxonium n'existerait qu'en traces :



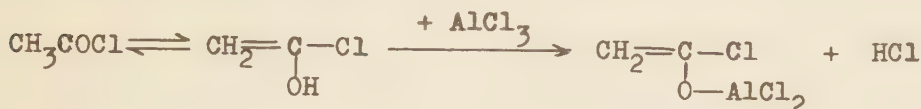
Ces hypothèses généralement admises ne sont cependant pas partagées par tous les auteurs.

Kronberg (11) donne la formule suivante :

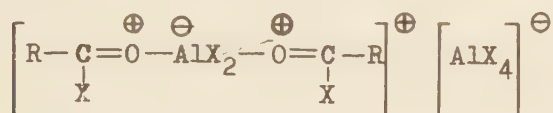


où le chlore provenant du chlorure d'aluminium se fixe sur l'atome de carbone de l'halogénure d'acide.

Illari (12) a proposé le mécanisme suivant pour expliquer la formation du complexe :



Lebedev (13) suggère la formule d'un dimère :



En étudiant les spectres d'absorption infrarouges des complexes des halogénures d'aluminium avec l'acétophénone, la benzophénone et les halogénures de benzoyle, Cooke et Susz (14) ont montré que l'on pourrait attribuer à ces composés d'addition une liaison C=O perturbée notée par ces auteurs :



Ils ont également réfuté l'hypothèse de Kronberg (11).

II. Etude du mécanisme de la synthèse cétonique de Friedel et Crafts.

Les études à ce sujet sont fort nombreuses. On distingue cependant deux types de mécanisme suivant que les auteurs admettent que la partie réagissante (composé d'addition) est ionisée ou non.

Boeseken considère que la réaction se poursuit selon un mécanisme de substitution par l'intermédiaire d'un complexe non-ionisé. Mais dans des travaux ultérieurs (15), il parlera de l'action "dislocante" du catalyseur Al_2Cl_6 qui active l'atome de chlore dans les chlorures d'acide.

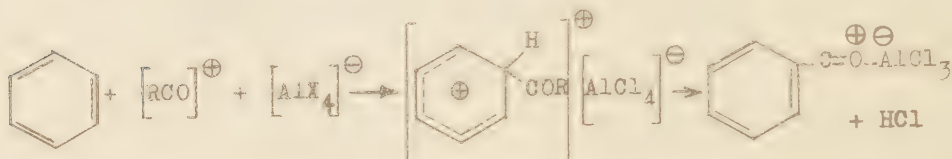
Hückel (7) indique un mécanisme ionique, qui est géné-

ralement admis (16).

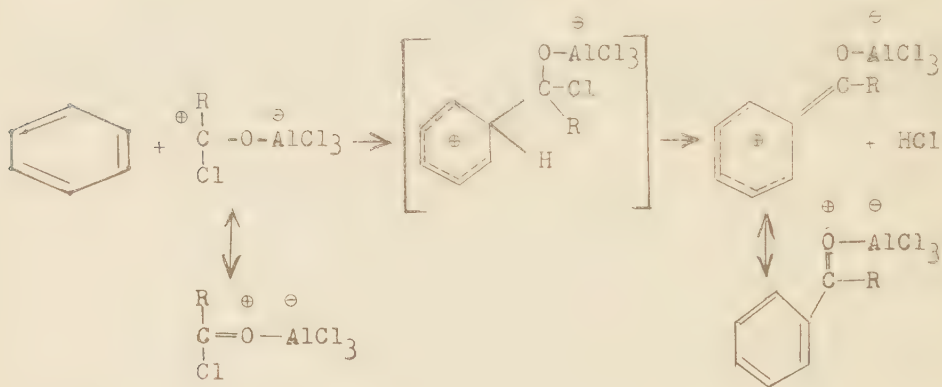
Mais récemment Brown et coll. (17) ont proposé pour les réactions d'alkylation un mécanisme de substitution nucléophile intramoléculaire qu'ils suggèrent s'appliquer aux synthèses cétoniques, à la suite de travaux de Pajean (18).

L'idée de Tedder (19) et de Gore (20) est que les deux mécanismes coexistent; on a alors :

a) mécanisme ionique, devenant important dans des cas spéciaux, lorsqu'il y a empêchement stérique dû soit au complexe, soit à l'hydrocarbure à substituer :



b) mécanisme de substitution, cas le plus général :



III. Objet du travail.

Notre étude a porté sur l'examen du spectre d'absorption infrarouge des composés d'addition suivants :

- Fluorure d'acétylène et trifluorure de bore
- Chlorure d'acétylène et chlorure d'aluminium
- Chlorure de mésitoyle et chlorure d'aluminium,

afin d'en déterminer la structure, en particulier de mettre en évidence l'existence d'un ion carboxonium.

Récemment Gerding et Houtgraaf (21) ont étudié le spectre Raman du composé d'addition des chlorures de nitrosyle et d'aluminium, qu'ils considèrent comme intermédiaire entre un composé purement hétéropolaire et un composé moléculaire.

Le composé d'addition du fluorure d'acétylène et du trifluorure de bore a été isolé par Seel (22) qui lui donne la forme ionique d'un fluoborate d'acétylium : $[\text{CH}_3\text{CO}]^{\oplus} [\text{BF}_4]^{-}$. Cette constitution semble confirmée par les réactions de ce complexe avec les corps organiques et minéraux. Cette structure paraît généralement admise (23, 24, 25, 26).

Fairbrother (9) attribue au composé de CH_3COCl et Al_2Cl_6 une structure semblable. Seel et Bauer (27) ont montré par titration conductimétrique de CH_3COCl , dans SO_2 liquide, par SbCl_5 , l'existence d'ions $[\text{RCO}]^{\oplus}$.

D'autre part, on a prouvé que l'anhydride acétique effectuait la synthèse cétonique en présence d'acide perchlorique. L'agent d'acétylation serait l'ion acétylium (28).

Baddeley (10) attribue au complexe des chlorures de mésitoyle et d'aluminium une structure également ionique, confirmée par sa faible réactivité envers le benzène; le cation serait stabilisé par la présence des groupes méthyle "electron releasing" (19), ce qui expliquerait sa faible réactivité.

PARTIE EXPERIMENTALE

I. Appareillage et préparation des échantillons pour l'étude infrarouge des complexes et la mesure de leur pression de vapeur.

Les composés choisis sont très sensibles à l'action de l'humidité et doivent être manipulés et conservés à des températures comprises entre -78° et 0° C. Pour les préparer et les étudier au spectrographe infrarouge, nous avons construit et mis au point une cage sèche et une cellule de mesure pour basse température.

Cage sèche

Cette cage, en métal soudé et verni, possède une large fenêtre de plexiglas et une porte métallique étanche. Une paire de gants en caoutchouc permet d'effectuer de l'extérieur toutes les manipulations dans l'appareil. L'air, d'un volume de $1/3$ m³, est desséché par circulation forcée et continue au travers d'une tour remplie de silicagel frais. Des soins particuliers ont été apportés à l'étanchéité. Le dosage de l'humidité relative s'est révélé difficile, les hygromètres à cheveux réagissant très lentement et mal au-dessous de 15%. La méthode employée repose sur l'hydratation ou la déshydratation de solutions d'acide sulfurique de différentes concentrations. Le flacon contenant la solution d'acide sulfurique, assez concentrée et de titre connu, est ouvert dans la cage; si la pression de vapeur de l'eau de la solution est inférieure à celle de l'air, l'eau s'évapore et le flacon accusera une perte de poids; dans le cas contraire, une augmentation. Connaissant la température et la pression de vapeur de H₂SO₄, il sera facile de déterminer l'humidité relative. Les mesures ont montré qu'elle était toujours inférieure à 5%.

L'air de la cage une fois deshydraté, le matériel est introduit; nous avons alors attendu, avant de commencer le travail, 5 à 10 minutes pour permettre à l'air de circuler à nouveau au travers du silicagel. Dans la suite du texte, nous désignerons les opérations effectuées dans la cage par "opérations à l'abri de l'humidité".

Cellule pour basse température (fig.1)

Nous nous sommes inspirés pour cette construction de l'appareil décrit par Walsh et Willis. (29)

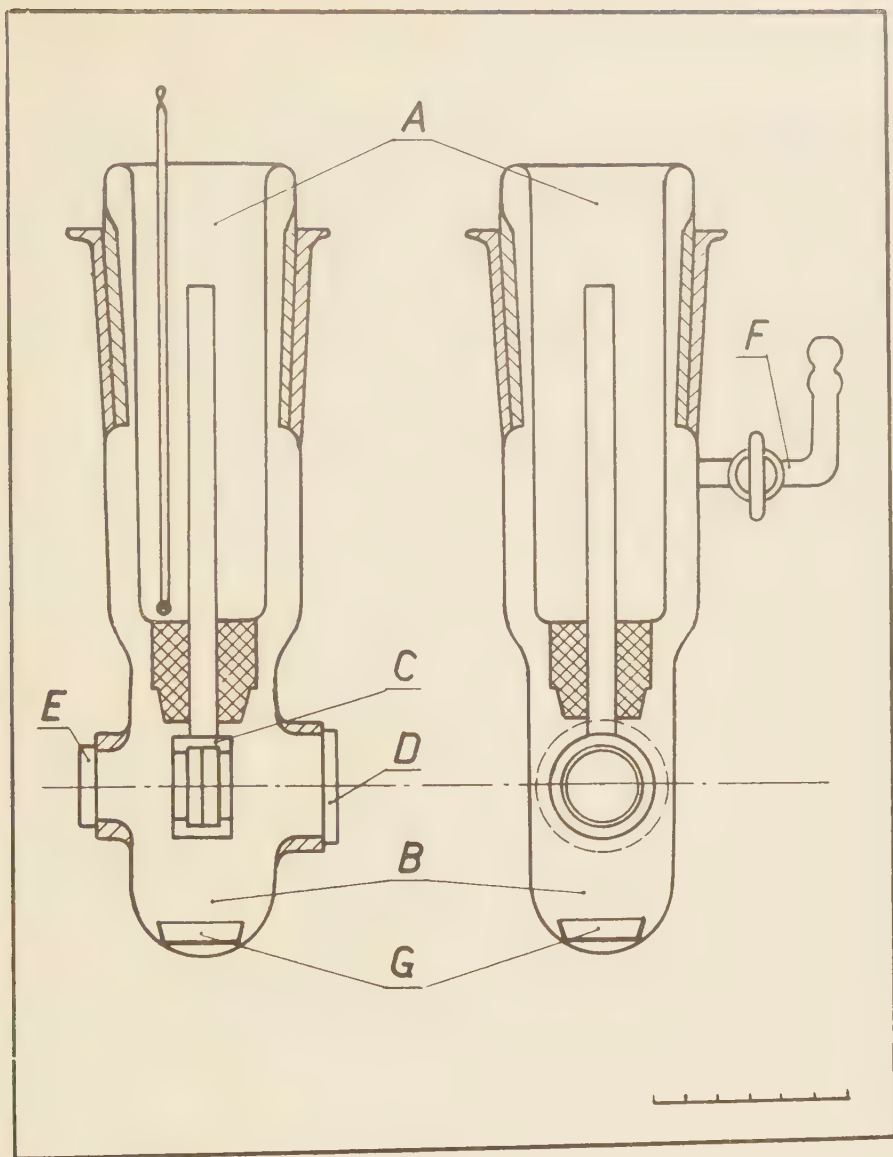


Fig. 1 : Cellule infrarouge pour basse température.

Cette cellule, en verre pyrex, comprend une partie (A) formant récipient pour le mélange réfrigérant (CO_2 solide et méthylcellosolve) ; le fond, constitué d'un bouchon de caoutchouc, laisse pénétrer une barre de cuivre à l'intérieur du mélange ; cette tige

métallique supporte un anneau de cuivre (C) dans lequel on fixe les deux plaques de sel monocristaux (NaCl , KBr , CaF_2), entre lesquelles est placée la substance à examiner. La partie (B) est munie de deux fenêtres fermées par des plaques de sel (NaCl ou KBr) (D et E) et d'un robinet (F). La partie (A) s'emboîte dans (B); un joint rodé assure l'étanchéité.

L'air de la cellule est desséché par P_2O_5 (G). Une fois montée, la cellule laisse passer les 60% de l'énergie lumineuse infrarouge. Parfaitement étanche, on peut y créer une pression de 1 Torr à l'aide d'une pompe reliée au robinet (F); cette basse pression a pour effet d'isoler le mélange réfrigérant et d'empêcher la condensation de l'humidité de la salle sur les plaques de sel des fenêtres. Les mesures de température ont été faites à l'aide d'un thermo-couple placé à l'intérieur des plaques de sel fixées dans l'anneau C : la différence de température entre le mélange réfrigérant et les plaques est d'environ 20°C .

Préparation des échantillons pour l'étude infrarouge des complexes.

Les composés choisis ont été étudiés à l'état solide. La méthode qui donna les meilleurs résultats fut la dispersion dans le nujol (huile de paraffine superfine pharmaceutique) ou le perfluorocarbène (produit Perkin-Elmer Co.). En dispersant le complexe finement pulvérisé dans du bromure de potassium et en pastillant le mélange sous une pression de 12 tonnes au cm^2 , nous n'avons pas obtenu de bons résultats, le complexe se décomposant. Celui des chlorures de mésitoyle et d'aluminium fut aussi examiné à l'état surfondu.

Afin de broyer et de disperser les échantillons à basse température, nous avons construit un mortier cône constitué d'un bloc de cuivre, portant à sa partie inférieure une tige de ce métal plongeant dans un mélange réfrigérant contenu dans un vase Dewar; cette tige refroidit par conduction toute la masse.

Comme il a été indiqué au début, les complexes doivent être manipulés à l'abri de l'humidité et à basse température; ce qui nous a onligé d'employer la technique suivante :

Le récipient contenant le complexe à examiner, la cellule avec ses plaques de sel préalablement refroidies, le mortier, ses accessoires (spatule, pistil) et son vase Dewar avec le mélange réfrigérant sont introduits dans la cage sèche. Le mortier est alors

plongé dans le mélange froid et quelques gouttes de nujol (ou perfluorocarbonate) placées dans sa cavité. Sous l'effet de l'abaissement de température, le nujol s'épaissit; le complexe est ajouté et le mélange soigneusement malaxé. Puis une partie de ce mélange froid est écrasé en couche mince entre les deux plaques de sel refroidies de la cellule. Celle-ci, extraite de la cage est portée devant le spectrographe, où sa température est ajustée et sa pression abaissée à 1 Torr. Pendant l'enregistrement du spectre, basse pression et basse température sont maintenues.

Appareillage optique.

L'étude des composés a été effectuée au moyen des spectrographes infrarouges Perkin-Elmer 12 C et 21. Avec le modèle 12 C, à faisceau unique, nous avons étudié les régions spectrales suivantes : 2 à 9 μ (prisme de CaF_2) et 12 à 20 μ (prisme de KBr); avec le modèle 21 à deux faisceaux, le domaine compris entre 2,5 et 15 μ (prisme de NaCl).

L'échelle des longueurs d'onde a été établie par comparaison avec les spectres connus des gaz H_2O et CO_2 (prisme de CaF_2), H_2O , CO_2 et d'un film de polystyrène (prisme de NaCl), enfin des gaz CH_3OH , NH_3 et CO_2 (prisme de KBr).

Nous exprimons les fréquences de vibration en nombre d'ondes par centimètre (cm^{-1}). L'appréciation minimum permise par nos courbes d'étalonnage est d'environ 15 cm^{-1} dans la région de 4000 à 2000 cm^{-1} , de 5 cm^{-1} dans la région de 2000 à 650 cm^{-1} et de 2 cm^{-1} dans la région de 1000 à 500 cm^{-1} .

Les tableaux des valeurs observées donnés plus loin indiquent la moyenne des nombres d'ondes obtenus dans les différents essais ainsi que l'écart quadratique de leur moyenne (s).

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}}$$

Les indications d'intensité (FF, F, mF, m, mf, f, ff) sont relatives aux spectrogrammes d'un même corps. Nous avons quelquefois dû procéder à une analyse des courbes d'absorption, lorsque les bandes relatives aux diverses fréquences étaient trop fortement

superposées.

Appareil pour la mesure des pressions de vapeur et technique de mesure (fig. II).

Le dispositif que nous avons construit est un manomètre différentiel à mercure. Une ampoule (A), reliée à l'appareil par un raccord (C) à robinet (F), contient la substance à examiner; le récipient (B) est rempli de P_2O_5 .

Le manomètre est relié à une pompe qui abaisse la pression à 0,08 Torr; cette pression est maintenue 12 heures, chaque partie de l'appareil étant chauffée à l'aide d'une lampe à rayonnement infrarouge. Le manomètre évacué (robinets D,E,G fermés) est abandonné 24 heures pour en vérifier l'étanchéité.

Le complexe est alors introduit "à l'abri de l'humidité" dans l'ampoule (A) refroidie à $-78^{\circ}C$, qui est ensuite reliée au raccord (C). Ce dernier est fixé sur le manomètre; le robinet (F) étant fermé, on abaisse la pression à 0,08 Torr dans tout l'appareil, puis on ouvre (F) deux minutes (l'ampoule restant à $-78^{\circ}C$); les robinets (D,E,G) sont alors fermés : les mesures peuvent commencer. Pour les essais au-dessous de $0^{\circ}C$, l'ampoule et son raccord sont simplement plongés dans un mélange réfrigérant contenu dans un vase Dewar (principe de Watt).

La pression de vapeur du complexe se détermine en mesurant la différence de hauteur (h) à l'aide d'un cathétomètre. L'appréciation des mesures est de $\pm 0,1$ mm.

II. Composé d'addition du fluorure d'acétylène et du trifluorure de bore.

Ce composé d'addition a été préparé par Seel (22) en condensant directement du fluorure d'acétylène dans un récipient refroidi dans l'air liquide et contenant une quantité équimoléculaire de trifluorure de bore; il obtint de cette manière une masse pulvérulente blanche, instable au-dessus de $-50^{\circ}C$. Ses propriétés chimiques et son comportement comme électrolyte dans SO_2 liquide l'incitent à lui attribuer la structure ionique d'un fluoborate d'acétylium : $[CH_3CO]^+ [BF_4]^-$.

Miller (23) a basé une méthode d'analyse du trifluorure de bore sur la formation de ce complexe; elle lui permet de doser

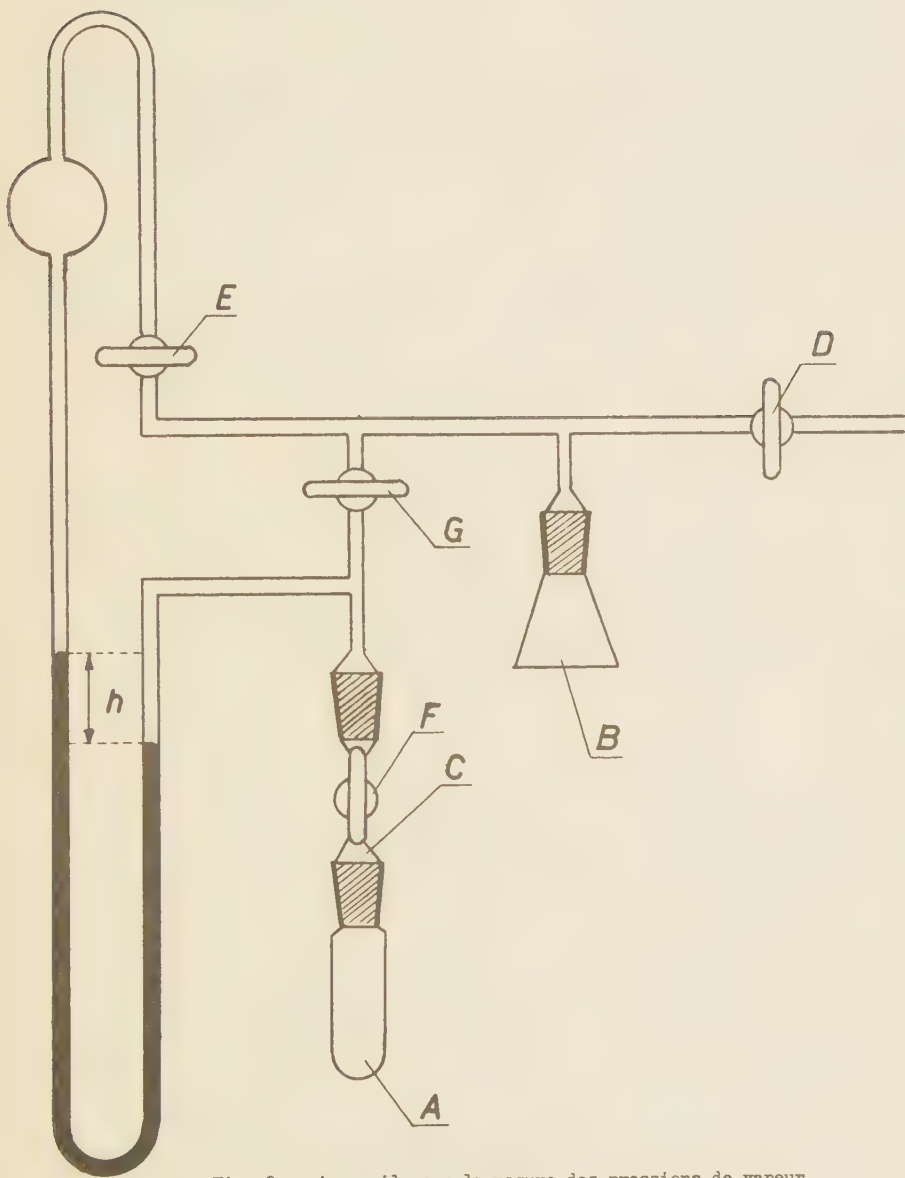


Fig. 2 : Appareil pour la mesure des pressions de vapeur.

dans ce gaz SiF_4 jusqu'à 0,2 %, car ce dernier ne donne pas de complexe avec le fluorure d'acétyle.

Récemment Olàh et Kuhn (26) ont repris le travail de Seel, l'étendant aux complexes du trifluorure de bore avec d'autres fluorures d'acide. Enfin, Smorgonskii (30) a montré que le fluorure d'acétyle, en présence de trifluorure de bore et d'hydrocarbure, conduisait à des dérivés cétoniques.

Produits de départ.

Fluorure d'acétyle : Nous l'avons préparé par réaction du KHF_2 sur le $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, suivant la méthode décrite par Mashentsev (31). Le liquide recueilli est fractionné. Eb. $21^\circ/760$ Torr (lit. $20-22^\circ\text{C}$). Il fut mis en ampoules "à l'abri de l'humidité". Le rendement est de 89,5 %.

Trifluorure de bore :

- a) Produit Fluka purum en cylindre, condensé à -183°C et redistillé.
- b) Préparation de trifluorure de bore pur.

Nous avons suivi la méthode, donnée par Balz et Schieman (32), Wiberg et Mathing (33) et Vogel (34), qui consiste à décomposer un fluoborate de diazonium selon :



Le sel de diazonium fut synthétisé dans des récipients de platine ou de polyéthylène à partir d'aniline, fraîchement distillée et des produits suivants (puriss Merck) : NaNO_2 , HCl , HBF_4 . Le sel obtenu, soigneusement lavé, séché sur P_2O_5 au grand vide, se présente sous l'aspect d'une poudre cristalline légèrement jaune. Le rendement est de 40%.

L'appareil de verrerie rodée, servant à la décomposition du sel, est formé d'un ballon à distiller de 250 ml, relié à un ballon en coeur refroidi à -78°C ; les gaz produits traversent ensuite un serpentif refroidi à la même température, puis deux tubes en U placés en série; chacun d'eux est muni de robinets aux deux extrémités et le second est relié à l'atmosphère par l'intermédiaire d'une tour remplie de P_2O_5 . L'appareil est desséché par un courant d'azote sec et chauffage de ses différentes parties à l'aide d'une lampe à rayonnement infrarouge.

Le fluoborate de diazonium est introduit "à l'abri de l'humidité" dans le ballon à distiller et chauffé doucement au bain-marie; il se décompose, le fluorobenzène se condense entièrement dans le ballon à -78°C et le BF_3 dans le premier tube en U, plongé dans l'oxygène liquide. La réaction terminée (4 heures), le tube en U est isolé de la première partie de l'appareil, le second tube plongé dans l'oxygène liquide. On distille alors lentement le BF_3 dans ce dernier, où il se condense sous forme d'une masse blanche. La présence de dérivés du soufre dans les produits de départ étant exclue, le BF_3 préparé de cette manière ne doit pas contenir de SO_2 . L'analyse du spectre d'absorption infrarouge du BF_3 obtenu a montré qu'il était plus pur que le produit commercial, mais qu'il contenait encore une très faible quantité de SiF_4 .

Préparation du complexe.

a) Le tube en U refroidi à -183°C , contenant le BF_3 condensé (11,8 g), est relié par un joint rodé au ballon renfermant CH_3COF , dont on introduit par distillation 6,1 g (masse équimoléculaire : 10,78 g). La température est progressivement élevée jusqu'à -78°C : le complexe se forme immédiatement et l'excès de BF_3 s'échappe; le tube en U est ensuite laissé 1 heure sous une pression réduite de 11 Torr, puis quelques minutes à température ordinaire. Le rendement est de 62 % (calculé d'après la masse de CH_3COF utilisé). Le composé d'addition a l'aspect d'une poudre blanche fumant à l'air; il fut conservé à -78°C .

Nous avons également préparé ce complexe en introduisant directement BF_3 dans un excès de CH_3COF refroidi à -78°C .

L'appareil, en verre rodé, est composé d'un ballon de réaction de 150 ml, muni d'un tube d'arrivée de gaz plongeant à l'intérieur et d'un thermomètre; il est relié à une tour remplie de P_2O_5 . Tout l'appareil est desséché par un courant d'azote sec et chauffé de ses différentes parties. Le gaz est purifié en le faisant barboter dans une solution de B_2O_3 dans l'acide sulfurique concentré, afin d'éliminer l'acide fluorhydrique éventuellement présent; il est refroidi ensuite par circulation dans un serpentin plongé dans un bain à -78°C .

Le fluorure d'acétyle (20ml) est introduit "à l'abri de l'humidité" dans le ballon de réaction et refroidi à -78°C . On fait alors arriver BF_3 : le complexe se forme aussitôt sous l'aspect d'un solide blanc. La réaction est rapidement interrompue, car le

tube de dégagement s'obstrue. L'excès de CH_3COF est ensuite évaporé au vide.

En employant avec le même appareil une solution de CH_3COF dans CS_2 , nous n'avons pas obtenu de produit pur, car nous ne sommes pas parvenus à éliminer complètement le dissolvant par distillation sous pression réduite.

Analyse.

La méthode proposée par Seel (22) et Oláh (26) consiste à décomposer une quantité connue de complexe dans une solution saturée de K_2SO_4 à 0°C et à titrer les acides formés au cours de la réaction par une solution de KOH N/10 en présence de rouge de méthyle et de phénolphthaléine :



Le complexe est introduit "à l'abri de l'humidité" dans un flacon rodé muni d'une tubulure à robinet. Selon la méthode de Seel, il est rapidement pesé, puis on abaisse la pression pour permettre l'introduction de la solution K_2SO_4 , destinée à décomposer la prise. Nous avons ensuite dosé l'acidité totale par KOH N/10 en présence de phénolphthaléine. En raison de la forte pression de vapeur de ce complexe (voir page 14), ce dosage donne des résultats trop faibles. Si l'on abaisse la pression avant la pesée, ils deviennent trop forts, par suite, probablement, du départ rapide du trifluorure de bore. En nous efforçant d'éviter ces diverses causes d'erreurs, nous avons pu obtenir, par exemple :

0,1440 g de complexe titré par 22,2 ml KOH N/10

Théoriquement : 22,1 ml.

Nous ne pensons pas cependant, qu'un tel résultat soit véritablement précis.

Propriétés.

Ce composé d'addition se conserve bien à l'abri de l'humidité et à -78°C . A l'air, il fume; avec l'eau, il réagit violemment en dégageant de l'acide fluorhydrique.

Comme Seel l'indique, il est extrêmement réactif et attaque NaCl solide à basse température selon la réaction :



En effet, en écrasant entre des plaques de NaCl, " à l'abri de l'humidité ", le complexe en dispersion dans le nujol, pour l'examiner au spectrographe infrarouge (méthode décrite à la page 12)₁, nous avons retrouvé dans les spectres d'absorption une bande 1802 cm⁻¹ (m) caractéristique de la fréquence de vibration ω_2 (C=O) du CH₃COCl.

III. Composé d'addition du chlorure d'acétylène et du chlorure d'aluminium.

Ce complexe a été préparé pour la première fois par Boeseken (2) qui, en faisant réagir à -10°C des quantités équimoléculaires de CH₃COCl et de Al Cl₃ dans un excès de sulfure de carbone, obtint, après avoir chassé le dissolvant par un courant d'air sec, une masse gommeuse jaune clair à laquelle il attribue la formule : CH₃COCl . AlCl₃.

Plus récemment, Illari (12), en opérant de manière analogue, mais à 27°C, obtient avec dégagement de gaz chlorhydrique une masse colorée et visqueuse à laquelle il donne la constitution : CH₂ = CC1OAlCl₂.

Produits de départ.

Chlorure d'acétylène . Produit Siegfried purum, redistillé; nous avons recueilli la fraction passant entre 49 et 50°C (lit. Eb. 51,0 ± 0,5°/760 Torr).

Chlorure d'aluminium . Produit Fluka, resublimé sous vide.

Sulfure de carbone . Purifié suivant les méthodes décrites dans Vogel (35) et Pestemer (36), distillé sur P₂O₅; nous avons recueilli la fraction passant entre 46 et 47°C (lit. Eb. 46,3°/760 Torr.).

Complexe préparé à -15° C.

Préparation A. L'appareillage de verrerie rodée est composée d'un ballon de réaction de 150 ml à quatre cols, avec agitateur, ampoule à robinet et thermomètre, relié à un ballon en cœur de 100 ml à l'extrémité duquel est fixé un tube rempli de P₂O₅. Avant son emploi, l'appareil est séché une nuit sur P₂O₅, puis chauffé à l'aide d'une lampe à rayonnement infrarouge pour éliminer toute trace d'humidité.

On introduit 50 ml. de CS_2 puis 10,9 g de AlCl_3 , finement pulvérisé "à l'abri de l'humidité". La température est abaissée à -15°C environ et la quantité équimoléculaire de CH_3COCl (6,4 g), dissoute dans 10 ml de CS_2 , est ajoutée goutte à goutte en 4 heures tout en agitant fortement. On poursuit l'agitation 20 heures environ à la même température.

Le dissolvant et le CH_3COCl qui n'a pas réagi sont distillés sous une pression diminuant de 200 à 11 Torr et recueillis dans le ballon en coeur refroidi à -78°C , le ballon de réaction étant porté à la température de 0°C . La pression est finalement abaissée à 0,1 Torr pendant une dizaine de minutes. Le complexe se présente alors sous la forme d'une poudre blanche contenant encore des cristaux de AlCl_3 . L'absence de CS_2 se vérifie spectrographiquement par l'absence de la bande d'absorption intense à 1500 cm^{-1} . Le rendement est de 88 %; le CH_3COCl n'ayant pas réagi se retrouve en partie condensé dans le ballon refroidi à -78°C .

Dans d'autres cas, nous avons introduit à l'aide d'un dispositif à genouillère AlCl_3 dans le mélange refroidi de CH_3COCl et de CS_2 . Le résultat fut identique.

Analyse : Le chlore a été dosé par potentiométrie (37). Le composé d'addition est placé "à l'abri de l'humidité" dans un ballon jaugé de 50 ml, fermé d'un bouchon de polyéthylène, et pesé. Le ballon est refroidi à -78°C ; on décompose le complexe en introduisant peu à peu de l'eau distillée au travers du bouchon à l'aide d'une seringue. De cette manière, tout le gaz chlorhydrique produit par la réaction est mis en solution. L'aluminium a été dosé par gravimétrie (37). Nous avons obtenu :

$\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}_4\text{Al}$	Calculé	Cl 67,0 %	Al 12,73%
	Trouvé	Cl $68,0 \pm 0,6\%$	Al $13,9 \pm 0,1\%$

Le produit obtenu contient donc un léger excès de chlorure d'aluminium.

Préparation B. Nous avons procédé de manière analogue en employant une masse double de CH_3COCl .

L'analyse indique alors :

Trouvé	Cl $66,7 \pm 0,3\%$	Al $12,8 \pm 0,1\%$
--------	---------------------	---------------------

On a donc le même composé, mais l'excès de Al_2Cl_6 est éliminé.

Le complexe obtenu répond donc bien à la formule globale donnée par Boeseken (2) : $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$. Mais son aspect est très différent : nous avons obtenu une poudre incolore au lieu de la masse colorée et visqueuse décrite par cet auteur.

Propriétés . Le complexe se conserve très bien à l'abri de l'humidité à une température voisine de 5°C . Avec l'eau, il réagit violemment avec un vif dégagement de gaz chlorhydrique. En tube scellé, il fond en se décomposant à 65°C environ.

Le composé obtenu fut ajouté peu à peu en cinq heures à un excès de benzène, refroidi à 5°C . Le mélange fut ensuite abandonné une nuit à température ordinaire, puis chauffé à reflux pendant deux heures. En le traitant par la méthode habituelle, nous avons obtenu l'acétophénone avec un rendement de 62% par rapport à la quantité théorique, calculée d'après la masse du complexe mis en réaction.

Complexe préparé à 27°C .

Préparation. L'appareillage est composé d'un ballon à réaction de 150 ml à trois cols, avec ampoule à robinet, thermomètre et réfrigérant à reflux dont l'autre extrémité est reliée à un ballon en coeur de 100 ml, muni d'un tube rempli de P_2O_5 . L'appareil est traité comme il a été indiqué plus haut pour enlever toute trace d'humidité.

Le mélange de AlCl_3 et CS_2 est porté à 27°C par une lampe à rayonnement infrarouge et agité à l'aide d'un dispositif magnétique. On ajoute alors goutte à goutte en 2 heures la quantité équimoléculaire de CH_3COCl . Température et agitation sont maintenues pendant 6 jours. Le mélange est ensuite traité comme précédemment pour chasser l'excès de dissolvant et de CH_3COCl n'ayant pas réagi. Le composé d'addition se présente sous la forme d'une poudre blanc crème. Le rendement est de 92 % (calculé en admettant la formule $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$). Les pertes sont donc de 8%; elles seraient de 17,25 % si une molécule-gramme de HCl se dégageait au cours de la réaction, suivant les travaux de Illari (12).

En employant les quantités suivantes : Al_2Cl_6 (6,02 g), CH_3COCl (4,43 g, excès de 25 %, CS_2 100 ml), le rendement est de 100 % (calculé en admettant la formule $\text{CH}_3\text{COCl} \cdot \text{AlCl}_3$, à partir de la masse de Al_2Cl_6 mise en réaction).

Analyse . Nous avons dosé par la méthode indiquée à la page 20 le produit préparé avec un excès de CH_3COCl . Nous avons obtenu :

$C_2H_2OCl_3Al$	Calculé	Cl 60,7 %	Al 15,38 %
$C_2H_3OCl_4Al$	Calculé	Cl 67,0 %	Al 12,73 %
	Trouvé	Cl 66,0 $\pm$ 0,7	Al 12,7 $\pm$ 0,1 %

Ce composé répond donc également à la formule globale :



La constitution proposée par Illari (12) ne convient donc pas à ce complexe, et s'il y a dégagement de HCl gazeux au cours de la réaction, il ne se fait pas dans la proportion indiquée par cet auteur. Nous reviendrons sur ce sujet dans le chapitre consacré à l'examen des spectres d'absorption infrarouge.

Propriétés . Ce composé d'addition se conserve également bien à l'abri de l'humidité, à une température voisine de 5°C, et réagit de manière semblable avec l'eau. En tube scellé, il se décompose sans fondre à partir de 70°C environ.

IV Composé d'addition du chlorure de mésitoyle et du chlorure d'aluminium.

Baddeley a constaté qu'il y a échange des atomes d'halogène entre le chlorure de mésitoyle et le bromure d'aluminium. Mais si ce chlorure d'acide effectue mal la synthèse cétonique selon Friedel-Crafts avec les hydrocarbures, il la réalise rapidement avec l'anisole (10). On attribue ce fait à la remarquable stabilité du complexe ionisé, due à la présence des groupes méthyle (19) : $[(CH_3)_3C_6H_2CO]^+ [AlX_4]^-$. Mais ce composé d'addition n'avait pas été isolé.

Produits de départ.

Chlorure de mésitoyle : nous l'avons synthétisé suivant la méthode décrite dans Organic Syntheses (38) à partir de l'acide mésitoïque (acide β -isodurylique), lui-même préparé à partir du bromomésitylène.

Bromomésitylène : nous avons suivi la méthode donnée dans Organic Syntheses (39) en bromant du mésitylène (produit purum Fluka) en solution dans CCl_4 . Le bromomésitylène fractionné sous vide (Eb. 101-102° / 11 Torr) avait un indice de réfraction de $n_D^{20} = 1,5520$. Rendement : 74 %.

Acide mésitoïque : cet acide fut obtenu avec un rendement de 58 % à partir du bromomésitylène par la réaction de Grignard

(38), et recristallisé. F. 152°C (lit. F. 137,5 - 138,5°).

Chlorure de mésitoyle : l'acide mésitoïque fut chauffé à reflux en présence de SO_2Cl_2 (38). Le produit fut ensuite fractionné (Eb. 115 - 116° / 15 Torr²); son indice de réfraction était de $n_D^{20} = 1,5283$ (Réf. 33 : Eb. 115,5 - 116,5 / 18 Torr, $n_D^{25} = 1,5263$). Le rendement fut de 80 %.

Sulfure de carbone, chlorure d'aluminium : voir p. 19.

Préparation du complexe.

L'appareillage est le même que celui décrit page 21.

Ce composé d'addition fut préparé en solution dans CS_2 . Un mélange de 6,2 g de chlorure d'aluminium dans 75 ml de CS_2 , agité par un dispositif magnétique, fut porté à ébullition (46°C). On ajoute alors goutte à goutte en 1 heure la quantité équimoléculaire de chlorure de mésitoyle (8,62 g dissous dans 25 ml de CS_2). Le chlorure d'aluminium passe en solution et deux couches liquides se séparent. Le ballon de réaction est alors refroidi à 0°C : le complexe cristallise sous forme d'une masse brune; le CS_2 est distillé sous vide.

Le composé obtenu est traité "à l'abri de l'humidité" avec 100 ml de SCl_2 , puis refroidi à -60°C; la substance, cristallisée, est filtrée "à l'abri de l'humidité". Cette opération est répétée, puis les dernières traces de CS_2 sont évaporées sous vide, la température du ballon contenant le complexe étant de -60°C; elle est portée à la fin de l'opération à 20°C environ. Le composé d'addition se présente sous la forme d'une poudre beige.

Analyse.

Le chlore a été dosé par potentiométrie, suivant les indications données à la page 20. L'aluminium peut difficilement être dosé par gravimétrie, car, par réaction avec l'eau, le complexe donne entre autres de l'acide mésitoïque qui précipite à pH 7. Nous avons traité la prise dans une capsule de Pt par quelques ml de H_2SO_4 concentré, puis évaporé à sec et calciné à 1000°C. Il reste dans la capsule, comme résidu, Al_2O_3 , qui fut pesé. Nous avons obtenu :

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OClAl}_4$	Calculé	Cl 44,88 %	Al 8,54 %
	Trouvé	Cl 45,0 ± 0,3 %	Al 8,7 ± 0,1 %

Le composé répond donc bien à la formule globale :



Propriétés.

Ce composé d'addition se conserve bien, comme les précédents, à l'abri de l'humidité, à une température voisine de 5°C. Avec l'eau, il réagit avec un vif dégagement de HCl gazeux et précipitation d'acide mésitoïque. A l'air humide, il se transforme également en cet acide: le spectre d'absorption infrarouge du complexe décomposé est en effet le même que celui de l'acide mésitoïque. En tube scellé, il fond à 39°C.

V. Composé d'addition du chlorure de sodium et du chlorure d'aluminium.

Ce composé d'addition a été beaucoup étudié en raison de ses propriétés catalytiques et de son emploi à l'état fondu dans la préparation par électrolyse de l'aluminium pur. Gerding et Houtgraaf (21) ont récemment publié le spectre Raman de NaAlCl_4 . L'analyse thermique du système $\text{NaCl-Al}_2\text{Cl}_6$ a été faite par Chrétien et Lous (43).

Nous nous sommes contentés d'étudier sommairement ce composé d'addition, pour en observer la bande d'absorption caractéristique aux environs de 500 cm^{-1} .

Produits de départ.

Chlorure de sodium : produit puriss. Merck.

Chlorure d'aluminium : voir page 19.

Préparation .

Nous avons suivi la méthode donnée par Gerding et Houtgraaf en employant un léger excès de NaCl. On introduit "à l'abri de l'humidité" 4,96 g de Al_2Cl_6 finement broyé et 2,27 g de NaCl (excès de 4 %) dans un ballon que l'on ferme par un bouchon rodé muni d'un robinet. Le mélange est soigneusement agité à l'aide d'un dispositif magnétique. La pression est abaissée à 13 Torr, puis le robinet est fermé; le ballon est entièrement plongé dans un bain d'huile, dont la température est portée à 230°C; le mélange fond à 146°C et il reste au fond du ballon l'excès de NaCl sous forme de cristaux blancs. Après refroidissement, nous avons obtenu une masse solide blanc crème .

Propriétés.

Le produit se conserve bien à l'abri de l'humidité à température ordinaire. A l'air il devient déliquescent . En tube scellé, il fond à 141°C (lit. F. 156° C.)

ETUDE DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Nous ferons l'étude critique des fréquences présentes dans les spectres des corps étudiés dans l'ordre suivant :

Produits de départ : CH_3COCl , CH_3COF , $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$,
 BF_3 , Al_2Cl_6 .

Composés d'addition : CH_3COF et BF_3 , CH_3COCl et Al_2Cl_6 ,
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$ et Al_2Cl_6 .

I. Produits de départ.

Chlorure d'acétylène.

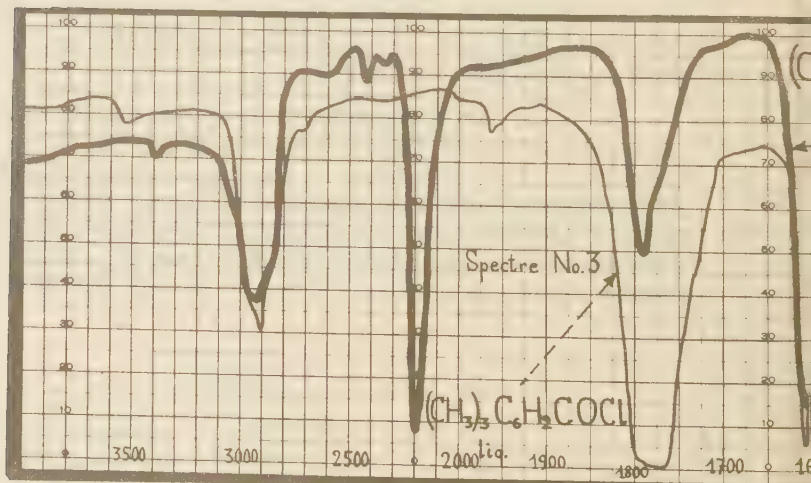
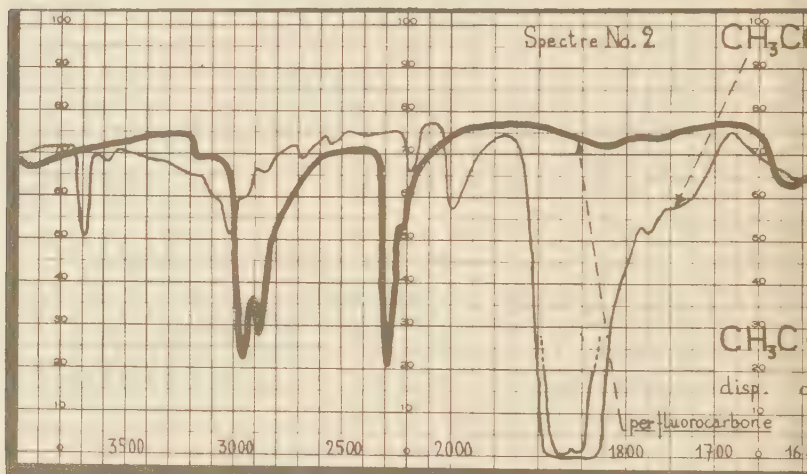
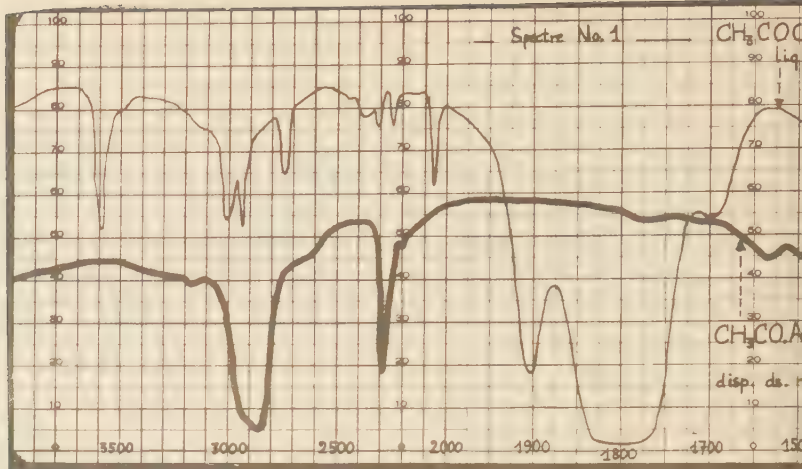
Nous l'avons examiné à l'état liquide dans une cellule de 25μ (NaCl ou KBr). Les valeurs que nous avons obtenues (tableau I, spectre No.1) sont en accord avec celles données en effet Raman par Kohlrausch (41), Seewann-Albert (42) et en infrarouge par Rasmussen et Brattain (44). Nous avons adopté les attributions de Seewann ainsi que sa notation.

Dans l'attribution des fréquences, il faut noter la variante proposée par Sheppard (45), qui attribue les bandes 1094 et 1020 cm^{-1} au "wagging" et au "rocking" du groupe C-CH_3 (δ_{56}) et celle à 950 cm^{-1} à la vibration de valence $\omega_4(\text{C-C})$. Mais ces fréquences correspondent probablement à des modes de vibration intéressant à la fois δ_{56} et $\omega_4(\text{C-C})$.

Fluorure d'acétylène.

Ce composé a été étudié à l'état gazeux et à différentes concentrations dans une cellule de 10 cm (NaCl ou KBr); son spectre infrarouge est nouveau. Plusieurs bandes sont doublées; nous attribuons ce fait à la structure de rotation des vibrations parallèles au plan de symétrie (47).

A l'exception de la fréquence du groupe carbonyle $\omega_2(\text{C=O})$, que nous avons trouvée plus élevée, nos valeurs (tableau II et spectre No 2) correspondent à celles données en Raman par Kohlrausch (41) Seewann (42). Comme pour CH_3COCl , nous avons adopté les attributions et les notations de Seewann. Il n'est pas possible également d'attribuer avec certitude les vibrations $\omega_4(\text{C-C})$ et δ_{56} aux fréquences : $1191\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$, $1063\text{--}1048\text{ cm}^{-1}$ et $1006\text{--}985\text{ cm}^{-1}$.



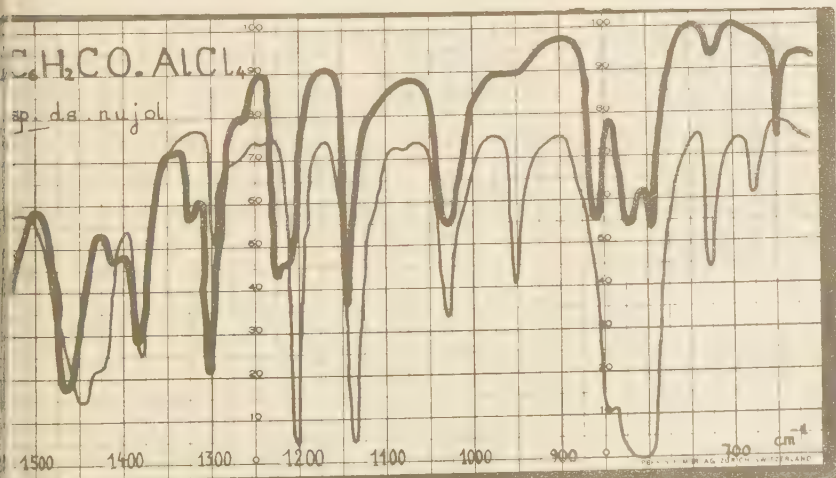
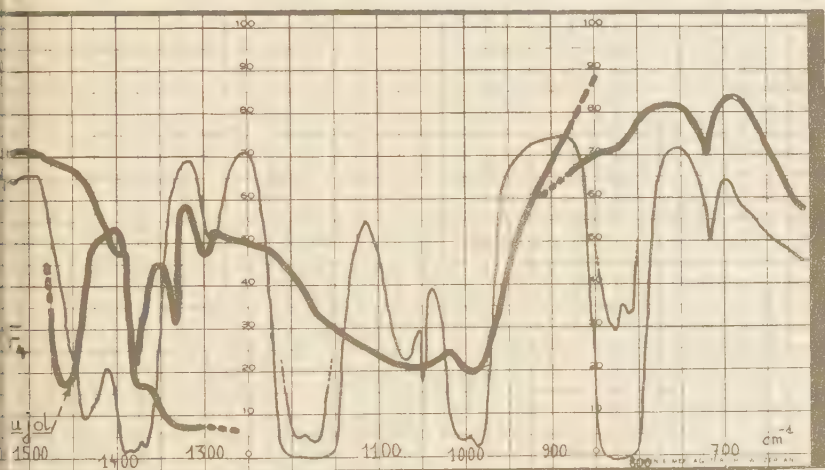
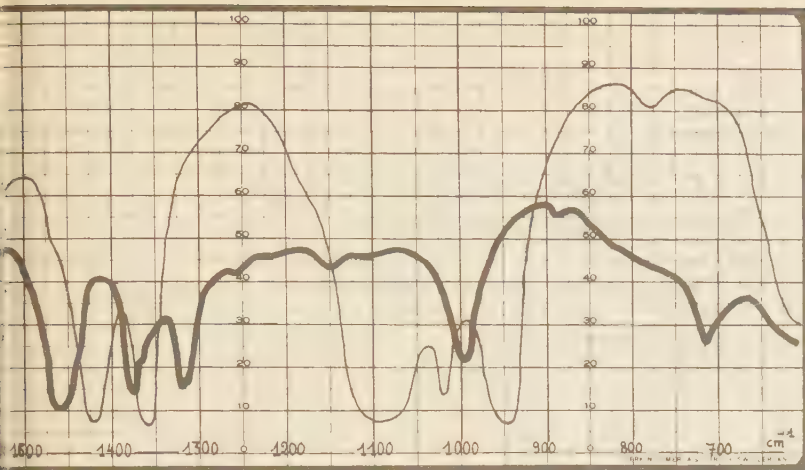


TABLEAU I

Fréquences du CHLORURE D'ACÉTYLE et de son composé d'addition
avec le CHLORURE D'ALUMINIUM .

CH ₃ COCl (liquide)			CH ₃ CO·AlCl ₄ (sol.) prép.-15°	
Kohlrausch (41) Raman cm ⁻¹	Valeurs observées I, R ₁ cm †S	Interprétation	Valeurs Observées I, R ₁ cm †S	Interprétation
3016 F 2991 m 2937 FF 2826 mf	3610 mf --- 3030 mf 4,3 2959 mf 4,6 2765 f 5,2 2329 ff 2,6 --- 2259 ff 1,5	1802 + 1802 = 3604 ν ₂₃ (CH ₃) ν ₁ (CH ₃) 1802 + 950 = 2752	--- 2950 m --- (large) 2305 FF 5,0 2200 sh	$\begin{cases} \nu_{13} (\text{CH}_3) \\ \nu_1 (\text{CH}_3) \end{cases}$ ω ₂ (C=O)
1800 FF	2069 mf --- 1906 mF 1,2 1802 rF' --- 1706 mf 2,8 1545 mf 2,6	1422 + 593 = 2015 1359 + 593 = 1952 ω ₂ (C=O) 1094 + 593 = 1687 1359 + 350 = 1709 950 + 593 = 1543 1094 + 436 = 1530	--- 1639 mf 1,5 1560 m ---	ν (C = C) ? ν (C --- O) ?
1420 mF 1360 mf	1422 F 1,8 1359 F 1,9	δ ₈₉ (CH ₃) δ ₇ (CH ₃)	1485 m --- (large)	$\begin{cases} \delta_{89} (\text{CH}_3) \\ \delta_7 (\text{CH}_3) \end{cases}$
1099 m 1032 f	1094 F 2,3 1020 F 1,7	ω ₄ (C-C)	1312 mf 1,0 (double) 1154 f 1,5	1000 + 353 = 1353
955 m	950 F 5,0	δ ₅₆ (C-CH ₃)	1000 FF 2,5 (large) 893 f 1,5 844 ff 0,0	ω ₄ (C-C)
592 FF	786 ff 3,5 593 F ---	436 + 350 = 786 ω ₁ (C-Cl)	719 mf 2,3 500 F ---	2. ω ₄₅ = 706 (AlCl ₄) ⁺ (ν ₇₈₉)
436 FF 350 FF 240 f		ω ₃ Δ (C-Cl) ω ₅ Δ		

TABLEAU II

Fréquence du FLUORURE D'ACÉTYLE et de son composé d'addition avec
le TRIFLUORURE DE BORE

CH ₃ COF (gaz)			CH ₃ CO.BF ₄ (solide)	
Seewann-Albert Raman cm ⁻¹	Valeurs observées I.R. cm ⁻¹ ± s	Interprétation	Valeurs observées I.R. cm ⁻¹ ± s	Interprétations
3038 (½b) 2940 (9)	3693 mf —	2. ω ₂ (C=½)		
	3586 ff —			
	3085 sh 9,5			
	3021 mf 5,0	ν ₂₃ (CH ₃)		
	2970 sh 15,0	ν ₁ (CH ₃)	2960 F 5,6 2890 F 5,6	ν ₂₃ (CH ₃) ν ₁ (CH ₃)
	2852 ff 5,8			
	2679 ff 6,0			
	2545 ff 6,4			
	2418 ff 3,7			
	2184 ff 3,0		2299 FF 2,4 2220 f —	ω ₂ (C≡O)
1840 (3) 1799 (1)	2002 mf 2,2			
	1879 FF —	ω ₂ (C=O)		
	1851 FF —			
	1602 f 1,2	1000 + 586 = 1586	1619 mf 2,2	ν C — O ou ν (C=C)
	1557 f 4,0		1560 f 0,8	
	1542 f 4,0			
	1516 f 1,7	1063 + 435 = 1498		
1428 (2b) 1376 (0)	1434 mF 1,0	δ ₈₉ (CH ₃)	1402 m 3,3	δ ₈₉ (CH ₃)
	1388 mF 0,0	δ ₇ (CH ₃)	1372 m 2,4	δ ₇ (CH ₃)
	1376 mF 0,0			
	1363 mf 0,6			
	1191 FF 1,4	ω ₄ (C-C)	1329 m 0,9	993 + 353 = 1346
	1170 FF 1,0		1293 f — 1134 sh 2,4	(BF ₄) ⁻ ν ₁ + ν ₄
1106 (½) 1004 (½)	1063 m 1,1	δ ₅₆ (C-CH ₃)	1052 FF 2,0 (large)	(BF ₄) ⁻ ν ₃ et ν ₃
	1048 mF 0,0			
	1006 mF 1,4		993 F 3,0	ω ₄ (C-C)
	985 mF 2,2		848 sh 1,1	
815 (4) 590 (6)	826 F —	ω ₁ (C-F)	—	
	809 F —		716 f 0,5	2. ω ₄₅ = 706
	647 f 0,7			
	608 f —			
	600 mF —	ω ₃ Δ (C-CF)		
	587 mf —			
	568 m —			
434 (6)		ω ₅ Δ	527 mF — 519 mF —	(BF ₄) ⁻ ν ₄ et ν ₄

TABLEAU III

Fréquences du TRIFLUORURE DE BORE gazeux

Anderson, Lassette & Yost (50)	Gage & Barker (49)	Bailey & Hale (48)	Valeurs observées		Interprétation
Raman cm ⁻¹	I.R. cm ⁻¹	I.R. cm ⁻¹	I.R. cm ⁻¹	+S	
888	3000,9 2904,0	3621 ff	3000 f	—	$\nu_3 + \nu_4$ 1944 1890
		2927 m	2900 mf	5,7	
		2251 f	2353 f	1,0	
		2059 f	2244 ff	2,2	
			1946 fff	1,4	
		1929 f	1923 fff	1,1	
		1832 f	1830 fff	3,0	
		1699	1699 fff	0,5	
			1572 fff	0,9	
		1497	1501 FF	1,5	
	1446,3	1448 FF	1450 FF	2,2	ν_3 ¹¹ B ν_3 ¹⁰ B 493 + 888 = 1371
		1380	1378 m	0,8	
		1370 FF	1360 mF	1,1	
		1360	1342 mf	0,9	
		1178 f	1026 m	0,7	
	719,7 711,5 691,5	865			SiF ₄ (Impureté) ν_2 ¹¹ B ν_2 ¹⁰ B
		722 FF	718 F	1,0	
			704 mF	0,5	
		684 FF	689 F	0,6	
493-513			668 m	0,7	ν_4

Tableau IV

Fréquences du CHLORURE DE MESITOYLE et de son composé d'addition avec

le CHLORURE D'ALUMINIUM

$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{COCl}$ (liquide)			$(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2\text{CO}.\text{AlCl}_4$ (sol.)	
Murray, Cleveland & Sanders (51) Raman cm^{-1}	Valeurs observées I.R. cm^{-1} $\pm$ s	Interprétation	Valeurs observées I.R. cm^{-1}	Interprétation
3032 (3)	3543 f 3,3	$2.\nu$ (C=O) = 3556	3390 ff	
3017 (3)				
2961 (1)				
2923 (10)	2908 mF 4,4	$(\text{CH}_3) \nu_{23}$ et ν_1	nujol	
2864 (2)	2853 sh 3,3			
2739 (1)	2720 f 2,9			
	2600 ff 0,0		2425 f	
	2400 ff 0,0		2190 FF	ν (C $\equiv$ O)
	2330 fff 0,0			
	2020 ff 0,0		1793 m	
1792 (5b)	1962 f 3,0	ν (C=O)		
	1778 FF — (large)		1596 F	(C=C) benzénique
1609 (8)	1605 F 0,5	ν (C=C) benzénique	1535 mF	(C=O) ?
	1576 m 1,1			
1477 (1)			nujol	
1448 (1)	1446 mF —	δ_{89} (CH_3)	1407 m	
	1420 sh —		nujol	
1382 (5)	1378 mf	δ_7 (CH_3)	1321 mf	
1301 (6)	1298 m 1,0		1299 F	
	1279 sh 0,0		1262 sh	
	1247 ff 1,7		1222 m	
1204 (5)	1202 F 1,5		1209 m	
1141 (5)	1134 F 0,0		1143 mF	
	1082 ff 1,7			
	1029 mF 1,0		1026 m	
956 (2)	953 m 1,0		954 f	
	844 F —		855 m	
817 (2b)			819 m	
	799 FF —	ν (C-C)	792 m	ν (C-C)
	728 m 1,7		721 f	
	678 mf 2,3		644 mf	
616 (3)	613 F 0,6	ν (C-Cl)	612 mf	ν (C-Cl)
576 (8)			589 mf	
546 (4)	546 mF —			
520 (4)				
			501 F (large)	(AlCl_4) ν_{789}
462 (6)	463 f —			

L'attribution de la vibration de valence ω_1 (C-F) est difficile dans ce cas; si Seewann l'attribue à $809-826\text{ cm}^{-1}$, Bellamy (46) et Morgan (47) dans un travail récent sur le fluorure de formyle l'indiquent à 1070 cm^{-1} environ. Un calcul des déplacements dans un modèle approché du CH_3COF nous a montré qu'une bande $809-826\text{ cm}^{-1}$ et une bande située à 1000 cm^{-1} représenteraient des modes de vibration intéressant simultanément les liaisons (C-C) et (C-F).

Trifluorure de bore.

Nous l'avons examiné à l'état gazeux, à différentes concentrations, dans une cellule de 10 cm (NaCl ou KBr); nos valeurs (tableau III) s'accordent bien avec celles obtenues en infrarouge par Bayley et coll. (48). Nous avons retrouvé dans BF_3 pur, préparé selon la méthode donnée à la page 16, les fréquences 1379 , 1361 et 1343 cm^{-1} . Comme le gaz préparé est tout à fait exempt de SO_2 , l'hypothèse de Gage et Barker (49), attribuant ces bandes d'absorption à SO_2 présent comme impureté dans BF_3 , est erronée. Nous expliquons ces fréquences par la combinaison : $3(\nu_4 + \nu_1 = 1369\text{ cm}^{-1})$.

Comme nous l'avons indiqué (page 16) le BF_3 employé contenait une faible concentration de SiF_4 (bande 1026 cm^{-1}).

Chlorure de mésitoyle .

Nous l'avons étudié à l'état liquide dans une cellule de $25\text{ }\mu$ (NaCl ou KBr). Le spectre infrarouge de ce composé n'a jamais été publié et les fréquences n'ont pas été assignées, à l'exception des vibrations des groupes carbonyle et méthyle.

Nos valeurs (tableau IV, spectre No 3) concordent avec celles données par Murray et Cleveland (51) pour le spectre Raman. Nous attribuons à la vibration du groupe carbonyle ν (C=O) la bande large 1778 cm^{-1} et à la vibration ν (C-Cl), 613 cm^{-1} .

Remarquons que Murray et coll. ont montré que la fréquence ν (C=O) du chlorure de mésitoyle se rapproche des valeurs trouvées pour les systèmes non-conjugués. Ils l'expliquent par le fait que la résonance entre le groupe C=O et le noyau benzénique est probablement perturbée par effet stérique dû à la présence des groupes méthyle.

Chlorure d'aluminium .

Nous avons examiné ce corps à l'état solide, en dispersion dans le nujol. Nous n'avons pas observé les bandes données par Klemperer (52) pour le spectre infrarouge de Al_2Cl_6 gazeux à 900°C ,

soit : 625, 484, 420 cm^{-1} . Nous avons cependant obtenu une bande large entre 493 et 433 cm^{-1} .

II Composés d'addition.

Fluorure d'acétylène et trifluorure de bore.

Ion fluoborate : $[\text{BF}_4]^\ominus$

Dans les spectres d'absorption de ce composé d'addition (tableau II, spectres No 2 et 4) nous avons trouvé quatre bandes :

519 mF, 527 mF, 1052 FF (large), 1293 f.

Nous pouvons les attribuer avec certitude à l'ion BF_4^- ; en effet, Coté et Thompson (53) ont étudié les spectres d'absorption infrarouge des fluoborates minéraux ; ils ont trouvé pour l'ion $[\text{BF}_4]^\ominus$, tétraédrique, qui a neuf fréquences fondamentales, dont 2 (triplement dégénérées) sont seules actives en infrarouge :

	ν_4	ν'_4	ν_3	ν'_3	$\nu_1 + \nu_4$	$\nu_1 + \nu'_4$
NaBF ₄	516 mF	527 mF	1036 FF	1078 FF		1305 f
KBF ₄	521	535	1030	1059	1298 f	1305
NH ₄ BF ₄	520	533	1030	1063	1289	1300

De plus, la forme des bandes d'absorption des fluoborates minéraux est tout à fait semblable à celle des nôtres.

Antérieurement, Duval et Lecomte (54) avaient également observé une bande intense à 1000 cm^{-1} environ pour les fluoborates minéraux.

Ce complexe étant très réactif (voir page 18) on pouvait craindre que ces bandes ne soient dues à NaBF₄ ou KBF₄, résultat de l'attaque des plaques de sel de la cellule. En effet, en employant des plaques de NaCl sans prendre de précautions spéciales, nous avons obtenu dans les spectres du complexe une bande 1802 cm^{-1} (m) caractéristique de la vibration ω_2 (C=O) de CH₃COCl. Cette bande n'apparaissait pas en écrasant le complexe dispersé dans le nujol entre les plaques de CaF₂.

Mais pour observer des fréquences dans la région de 1300 à 500 cm^{-1} , il n'est pas possible d'employer une cellule de CaF₂, qui est très absorbant dans ce domaine. Nous avons résolu la difficulté en enduisant au préalable les plaques de sel de la cellule (NaCl ou KBr) de nujol ou de perfluorocarbène qui à basse température (-50°C) forment à la surface des plaques une couche durcie et protectrice : nous avons retrouvé les bandes caractéristiques de l'ion BF_4^-

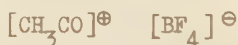
et la bande 1802 cm^{-1} (CH_3COCl) n'était pas présente.

De plus, nous avons utilisé, au lieu des plaques de sel, des lames minces de polyéthylène, la méthode de préparation de l'échantillon étant la même (page 12). Le polyéthylène est relativement peu absorbant dans la région des nombres d'ondes 500 à 1000 cm^{-1} . Nous avons alors retrouvé les bandes de l'ion fluoborate BF_4^- citées plus haut : elles appartiennent bien au composé étudié.

Ces bandes sont dédoublées (ν et ν'); Coté et Thompson attribuent ce fait à l'isotopie (^{11}B et ^{10}B) ou à la suppression de la dégénérescence à l'état cristallin.

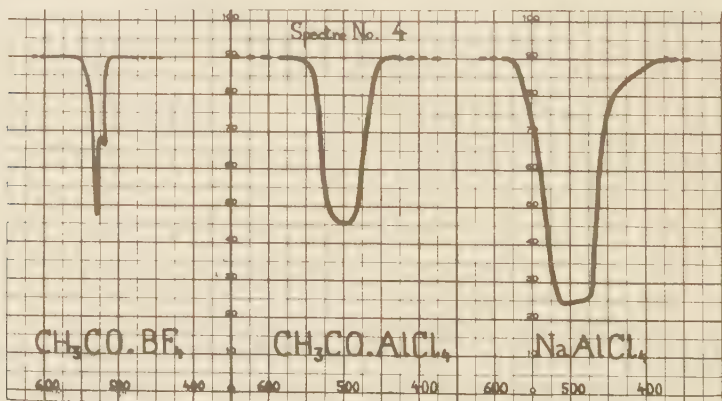
Notons enfin que, conformément à notre hypothèse, les fréquences caractéristiques du trifluorure de bore n'apparaissent plus dans les spectres du complexe.

Ces constatations, jointes à la grande ressemblance présentée par les courbes d'absorption avec celles des fluoborates minéraux (1052 cm^{-1} large, $519 - 527$ de structure identique), nous permettent de penser que le complexe de CH_3COF et de BF_3 est un composé ionisé, un fluoborate d'acétylium :



Son aspect est du reste celui d'un sel minéral (56).

Mais le terme "ionisé" doit se comprendre dans le sens indiqué dans la conclusion (p. 42), c'est-à-dire comme désignant la structure limite prépondérante participant à l'état normal du complexe.



Ion acétylium : $[\text{CH}_3\text{CO}]^{\oplus}$

Cette attribution admise, les autres fréquences du complexe sont donc caractéristiques de l'ion $[\text{CH}_3\text{CO}]^{\oplus}$, qui a 12 fréquences fondamentales. Nous les avons classées au tableau VI et nous en avons décrit les modes de vibration au tableau VII.

On s'attend à trouver une bande intense due à la vibration de valence du groupe carbonyle. Or la fréquence ω_2 (C=O) double à $1878\text{--}1848\text{ cm}^{-1}$ de CH_3COF et son harmonique à 3693 cm^{-1} ont complètement disparu.

Nous attribuons la fréquence nouvelle 2299 cm^{-1} (FF) à la vibration de valence du groupe carbonyle de l'ion acétylium. Cette valeur très élevée est due à la présence probable d'une triple liaison carbone oxygène dans l'une des formes de résonance. (voir remarque 1). Pour l'oxyde de carbone, où nous avons une liaison de même nature, cette fréquence se trouve à 2181 cm^{-1} .

Gerding et Houtgraaf (21) ont obtenu dans le spectre Raman du composé d'addition de NOCl et de AlCl_3 une fréquence intense située à 2236 cm^{-1} : ils l'attribuent à la vibration de valence de $\text{N} \equiv \text{O}^+$ du composé $[\text{NO}]^{\oplus}[\text{AlCl}_3]^{-}$, alors que la fréquence de vibration de la liaison (N=O) dans $^4\text{NOCl}$ est de 1800 cm^{-1} .

Si nous ne faisons pas cette hypothèse, nous ne trouvons pas de fréquences dans la région des vibrations du groupe carbonyle ($1900\text{ à }1650\text{ cm}^{-1}$). L'intensité des bandes à 1619 et 1560 cm^{-1} (mf et m) paraît trop faible pour qu'elles soient dues à une fréquence du groupe carbonyle perturbé, du type de celle mise en évidence par Cooke et Susz (14) pour les complexes des cétones et des halogénures d'aluminium.

Nous attribuons les bandes 2960 (F), 2890 (F), 1402 (m) et 1372 (m) aux vibrations du groupe méthyle; la fréquence 1402 cm^{-1} ($\delta_{89}\text{ CH}_3$) est anormalement basse, mais il faut noter que pour CH_3CN , isoélectronique, la valeur observée de cette fréquence est de 1415 cm^{-1} (55). Nous assignons la bande 993 cm^{-1} (F) à la vibration de valence ω_4 (C-C).

Comme nous l'avons dit, les bandes de CH_3COF , situées à $826\text{--}809\text{ cm}^{-1}$ et entre 1000 et 1200 cm^{-1} , peuvent toutes être dues en partie à la vibration ω_1 (C-F). Dans le spectre du complexe, la fréquence $826\text{--}809\text{ cm}^{-1}$ disparaît, en accord avec notre hypothèse; pour les fréquences comprises entre 1000 et 1200 cm^{-1} , nous ne pouvons pas tirer de conclusion, car le complexe présente déjà dans cette région la forte et large bande 1052 cm^{-1} , attribuée à l'ion BF_4^- , et dont le

contour est caractéristique des fréquences ν_3 et ν'_3 de l'ion fluoroborate.

Nous attribuons la bande $716\text{ cm}^{-1}(f)$ à une harmonique : $2.\omega_{56}$ (ω_{56} , fréquence et déformation 353 cm^{-1} , calculée page 41). La bande 1329 cm^{-1} pourrait s'expliquer par la combinaison $\omega_4 + \omega_{56} = 1306\text{ cm}^{-1}$.

Remarque I : La bande 2299 cm^{-1} ne peut être confondue avec celle du CO_2 à 2350 cm^{-1} . En effet nous avons séparé ces deux bandes à l'aide d'un prisme de CaF_2 . D'autre part la fréquence 667 cm^{-1} de CO_2 était absente de nos spectrogrammes.

Chlorure d'acétyle et chlorure d'aluminium .

Nous constatons également dans ce cas (Tableau I, spectre No 1) la disparition complète de la fréquence de valence ω_2 ($\text{C}=\text{O}$) à 1802 cm^{-1} (FF) de CH_3COCl , ainsi que de son harmonique à 3610 cm^{-1} (mf).

Par contre nous observons une fréquence nouvelle à $2305\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$. Ainsi que dans le complexe de CH_3COF et BF_3 , nous l'attribuons à la vibration de valence du groupe carbonyle de l'ion acétylium. En effet, comme dans le cas précédent, nous ne trouvons pas de bandes intenses dans le domaine caractéristique des liaisons carbonyle pas plus que dans la région des liaisons carbonyle perturbé ($\text{C}=\text{O}$) où les bandes larges à 1639 et 1560 cm^{-1} sont de faible intensité.

Les autres bandes, caractéristiques de l'ion acétylium, examinées dans le spectre du complexe de CH_3COF et BF_3 , se retrouvent en partie dans celui de ce complexe d'addition. En le dispersant dans le perfluorobarbonate, nous n'avons pas pu séparer les fréquences dues au groupe méthyle. Nous attribuons également les bandes 1000 cm^{-1} à la vibration ω_4 ($\text{C}-\text{C}$), 719 cm^{-1} à $2.\omega_{56}$ (706) et 1312 cm^{-1} à $\omega_4 + \omega_{56}$ (1353).

En accord avec notre hypothèse, la fréquence 593 cm^{-1} , ω_1 ($\text{C}-\text{Cl}$) disparaît.

Nous rencontrons (spectre No 4) une nouvelle bande vers 500 cm^{-1} , large et forte. Elle est probablement caractéristique de l'ion AlCl_4^- , tétraédrique (symétrie T_d).

En examinant en infrarouge le composé d'addition

NaAlCl_4 , solide, en dispersion dans le nujol, nous avons observé également une bande large et forte à 501 cm^{-1} .

Gerding et Houtgraaf (21) ont trouvé dans le spectre Raman des composés d'addition NaAlCl_4 et $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ une bande aux environs de 560 cm^{-1} , qu'ils attribuent à la vibration ν_{789} de l'ion AlCl_4^- .

		ν_{789}	(AlCl_4^-)	$\nu(\text{NO}^+)$
NaAlCl_4	(fondu)	575	large	—
$\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$	(solide)	549	large	2236 F

La valeur observée pour la vibration de valence NO^+ (2236 cm^{-1}) est plus basse que celle de NO^+ (2312 cm^{-1}) dans $[\text{NO}]^+ [\text{ClO}_4]^-$. Ces auteurs pensent donc que le composé $\text{NOCl} \cdot \text{AlCl}_3$ est intermédiaire entre un composé ionique et un composé purement moléculaire.

Dans notre cas la valeur observée pour la vibration de valence du groupe carbonyle est légèrement plus élevée que celle du composé $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{BF}_3$ auquel nous attribuons une structure ionique. Nous n'avons pas pu examiner les autres fréquences caractéristiques de l'ion AlCl_4^- et constater s'il y avait modification de sa symétrie. Voir remarque II.

Nous pensons que si la formule de résonance :



peut s'appliquer à ce complexe, la structure limite non-ionisée contribue très faiblement à l'état normal du système.

Chlorure de mésitoyle et chlorure d'aluminium.

Nous relevons (tableau IV et spectres No 3 et 4) le grand affaiblissement d'intensité des fréquences $\nu(\text{C}=\text{O})$ large, 1778 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ 613 cm^{-1} et l'apparition des bandes 2190 cm^{-1} (FF) et 500 cm^{-1} (F), large. Comme pour le composé précédent, nous attribuons ces fréquences nouvelles à la vibration de valence du groupe carbonyle de l'ion mésitoylum et ν_{789} de l'ion $[\text{AlCl}_4]^-$.

Nous croyons que la fréquence, large, $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1778 cm^{-1} du chlorure de mésitoyle présente le même dédoublement que celle du chlorure de benzoyle, dont l'explication définitive n'a pas été donnée jusqu'à présent; elle serait formée de $\nu(\text{C}=\text{O})$ à environ 1775 cm^{-1} et d'une harmonique ou d'une combinaison d'autres fondamentales vers

1790 cm^{-1} . La première de ces fréquences semble avoir complètement disparu dans le complexe, tandis que la seconde se retrouve affaiblie à 1793 cm^{-1} , comme on le voit au spectre No 3.

Nous pensons que la formule de résonance proposée pour le composé de CH_3COCl et AlCl_3 s'applique également à celui-ci. Mais la fréquence de vibration du groupe carbonyle de l'ion mésitoylium est plus basse que celle de l'ion acétylium ($\Delta\nu = 115 \text{ cm}^{-1}$). Cet abaissement nous paraît dû à l'augmentation de masse du radical $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2-$ et surtout à la présence des groupes méthyle. Ces derniers "électron releasing", tendent par leur apport d'électrons à diminuer le caractère de triple liaison du groupe carbonyle, donc à diminuer la contribution de la structure limite ionisée.

Remarque II : Nous avons également examiné le spectre d'absorption infrarouge du complexe préparé à partir de CH_3COF et AlCl_3 . Là encore, nous avons observé une bande forte à 2300 cm^{-1} . Par contre l'examen infrarouge du produit obtenu en partant de CH_3COF et AlF_3 nous a montré que ces deux corps ne réagissaient pas pour donner un composé d'addition.

Remarque générale :

Nous avons expliqué pourquoi il n'était pas possible d'attribuer la fréquence du groupe carbonyle de l'ion acétylium ou mésitoylium aux bandes se trouvant dans la région des liaisons carbonyle perturbé ($\text{C}=\text{O}$). Cependant des fréquences entre 1635 et 1560 cm^{-1} , bien que faibles, existent dans les trois composés étudiés. Nous n'avons pas pu les interpréter par une harmonique ou une combinaison. Nous pensons donc que, dans ces trois complexes, est présente une faible proportion de composé non-ionisé, caractérisé par une fréquence, présentant un abaissement de 250 cm^{-1} environ par rapport à $\omega_2(\text{C}=\text{O})$ (58).

Le composé d'addition de CH_3COCl et AlCl_3 , préparé à 27°C (page 21) présente un spectre dont les bandes ont la même valeur que celles du complexe préparé à -15°C (tableau I, spectre No 1). Cependant l'intensité de la bande 1639 cm^{-1} s'accroît. Cette bande pourrait s'expliquer par une double liaison ($\text{C}=\text{C}$). Ce complexe contiendrait donc une faible proportion d'un composé à double liaison du type de celui décrit par Illari (12).

III. Essai d'étude spectrale du composé d'addition de

CH_3COCl et AlCl_3 dans les hydrocarbures.

Il était intéressant de constater si un composé du type décrit page 36 pouvait être mis en évidence au cours de la réaction d'acétylation.

Nous avons opéré de la manière suivante. La quantité pesée de Al_2Cl_6 est introduite dans un ballon à 4 cols, soigneusement desséché (avec agitateur, thermomètre, ampoule à robinet et réfrigérant, lui-même obturé par un tube rempli de P_2O_5). Elle est recouverte de 150 ml de benzène pur. Le mélange est refroidi à 5°C environ et la quantité calculée de CH_3COCl est ajoutée goutte à goutte en quelques minutes. Quatre minutes après la fin de cette opération, nous avons prélevé un échantillon qui est rapidement introduit dans une cellule de 150μ et aussitôt examiné au spectrographe infrarouge, en compensant avec une cellule remplie de benzène.

L'examen du spectre nous a montré que l'échantillon contenait encore du CH_3COCl qui n'avait pas réagi mais que la plus grande partie s'était déjà combinée avec le benzène pour donner le composé d'addition de l'acétophénone avec AlCl_3 , déjà étudié par Cooke et Susz (14). Mais nous n'avons pas pu mettre en évidence les bandes caractéristiques de l'ion acétylium.

En opérant de manière analogue avec le toluène à -16°C , nous avons fait les mêmes observations : présence des bandes caractéristiques du CH_3COCl et du composé d'addition de la méthylacétophénone avec AlCl_3 .

Nous pensons donc que le complexe de CH_3COCl et AlCl_3 , aussitôt formé, réagit immédiatement avec l'hydrocarbure.

IV. Calculs sur les ions acétylium et mésitoyle.

Ion acétylium

La symétrie de cet ion est C_{3v} . Nous avons classé les fréquences dans le Tableau V et décrit les formes de vibration dans le Tableau VI.

Le squelette $\text{R} - \text{C} \equiv \text{O}$ n'a que 4 fréquences fondamentales : ω_2 , vibration de valence du groupe carbonyle, ω_4 , vibration de valence (C-C) et ω_{56} , vibration de déformation (doublement dégénérée).

Le calcul des constantes de force pour une molécule $R-C \equiv O$ linéaire est simple. En prenant les équations données par Herzberg (57) et en partant des fréquences observées ω_2 (2300 cm^{-1}) et ω_4 (1000 cm^{-1}) nous avons obtenu pour les constantes de force de valence :

$$\begin{aligned} \text{liaison } C = O : \Phi &= 18,74 \cdot 10^5 \text{ dynes / cm,} \\ \text{liaison } R - C : F &= 6,62 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

En utilisant la constante de force de déformation $H_\phi = 0,155 \cdot 10^5$ dynes/cm, calculée par Crawford et Brinkeley (55) pour le cyanure de méthyle CH_3CN , isoélectronique avec CH_3CO^+ , nous avons obtenu la valeur suivante pour la fréquence de déformation :

$$\omega_{56} = 353 \text{ cm}^{-1}.$$

Ion mésitoylum.

Nous avons également calculé les constantes de force intervenant dans les vibrations de valence d'un modèle très approché de la molécule $R-C \equiv O$ linéaire. En partant de ω_2 (2190 cm^{-1}) et ω_4 (792 cm^{-1}), nous avons obtenu :

$$\begin{aligned} \Phi &= 15,19 \cdot 10^5 \text{ dynes / cm} \\ F &= 10,70 \cdot 10^5 \end{aligned}$$

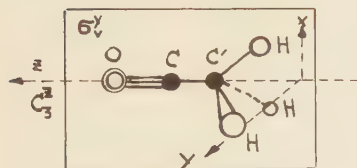
En introduisant les constantes Φ et F calculées pour l'ion acétylium, nous avons cherché la valeur des fréquences et obtenu :

$$\begin{aligned} \omega_2 (C \equiv O) &= 2285 \text{ cm}^{-1} \\ \omega_4 (C-C) &= 662 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

L'augmentation de la masse au radical R, en passant de l'ion acétylium à l'ion mésitoylum n'est donc pas seule responsable de l'abaissement de la fréquence ω_2 ($C \equiv O$). Nous avons introduit, sans résultats satisfaisants, des termes de perturbation dans les équations répondant à un modèle triatomique linéaire. Ce dernier dans sa trop grande simplicité ne permet pas de se rendre compte de ce qui se passe réellement dans cette molécule.

Tableau V.

Répartition des fréquences fondamentales pour l'ion ACETYLIIUM



6 atomes
12 vibrations fondamentales
Symétrie : C_{3v}

CH_3CO											
Types	$C_3^z \sigma_v^y$	C_3^z	σ_v^y	Ram.	I.R.	C, C', O	H	$\nu_{tot.}$	$\nu = 0$	$\nu \neq 0$	
A_1	+	+	[z]	(x z)	P	$N_2 \neq 0$	3 (z)	2 $\begin{bmatrix} x \\ z \end{bmatrix}$	5	1 $\begin{bmatrix} T \\ z \end{bmatrix}$	4 $\begin{matrix} \nu_{12} (CH_2) \\ \delta_{12} (CH_2) \\ \omega_{12} (CH_2) \\ \omega_{12} (C-C) \end{matrix}$
A_1'	+	-	[z]	[y]	int. inact.	-----	1 [y]	1	1 $\begin{bmatrix} R \\ z \end{bmatrix}$	0	
E^-	e^-	+	$\begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$	D	$M \neq 0$ $M_z = 0$	6 $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$	6 $\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$	12	4 $\begin{bmatrix} T \\ y \\ R_x \\ R_y \end{bmatrix}$	8 $\begin{matrix} \nu_{23} (CH_3) \\ \delta_{89} (CH_3) \\ \delta_{56} (junction) \\ \omega_{56} \end{matrix}$
Total :						9	9	18 - 6 =	12		
Squelette $R-C \equiv O$											
Types	$C_3^z \sigma_v^y$	C_3^z	σ_v^y	Ram.	I.R.	R, C, O		$\nu_{tot.}$	$\nu = 0$	$\nu \neq 0$	
A_1	+	+				3 (z)	0	3	1 $\begin{bmatrix} T \\ z \end{bmatrix}$	2	$\omega_{12} (C \equiv O)$ $\omega_{12} (C-C)$
A_1'	+	-				0	0	0		0	
E^-	e^-	+				$\begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$	0	0	1 $\begin{bmatrix} T \\ y \\ R_x \\ R_y \end{bmatrix}$	0	ω_{56}
Total :						3				4	

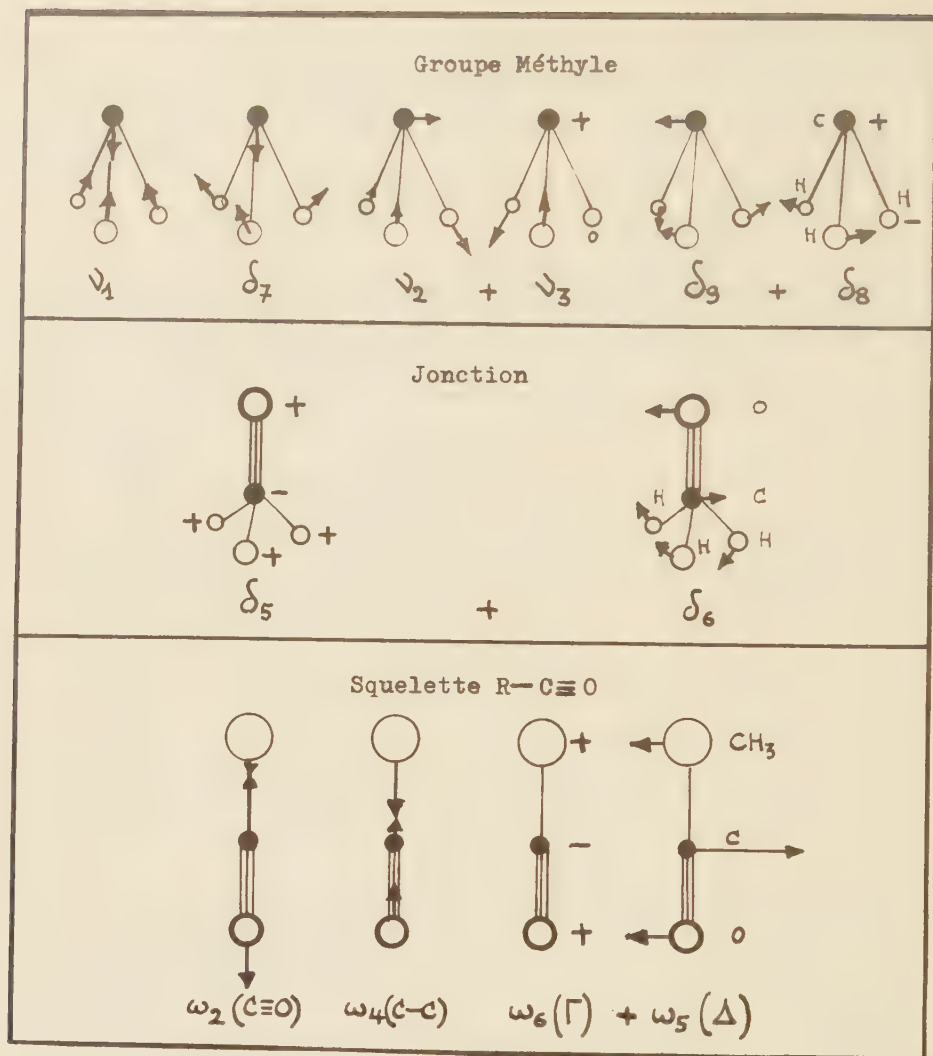


Tableau VI : Vibrations de l'ion acétylium.

V.

Conclusion .

Nous pensons avoir montré par l'étude spectrographique infrarouge que les composés d'addition étudiés sont ionisés à l'état solide. Si la formule de résonance :



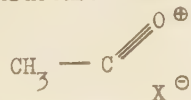
peut s'appliquer à ces complexes, la participation de la structure limite non-ionisée est très faible. Ils méritent donc d'être désignés par les termes de fluoborate d'acétylium, de chloroaluminates d'acétylium et de mésitoylum.

La synthèse cétonique selon Friedel et Crafts se déroule dans des conditions très différentes de celles de notre étude. Cependant, la constitution attribuée ici à ces composés d'addition contribue à rendre plausible un mécanisme ionique.

Nous apportons une preuve à l'hypothèse d'Ingold (16) sur la structure à l'état solide des agents d'acylation. Par contre, la formule proposée par Lebedev (13), où il n'existe pas de triple liaison entre le carbone et l'oxygène, et celle qui a été suggérée par Illari (12) ne conviennent pas aux composés étudiés.

Nous avons mis en rapport les conclusions auxquelles nous sommes arrivés sur l'existence, dans ces complexes, d'une triple liaison carbonyle, avec les travaux de Gerding et Houtgraaf (21) sur le composé d'addition des chlorures de nitrosyle et d'aluminium.

Rappelons que dans les théories actuelles de la valence, en chimie organique, d'autres auteurs sont parvenus à des structures semblables. Wheland (59), par exemple, parle déjà pour les halogénures d'acétyle d'une structure limite de ce type :



Elle serait responsable, d'après cet auteur, des distances anormalement faible carbone-oxygène (1,17 Å) et anormalement grande carbone-chlore (1,82 Å) du chlorure d'acétyle . "

ETUDE DE LA PRESSION DE VAPEUR

I. Pression de vapeur du fluorure d'acétyle.

Nous avons mesuré la pression de vapeur de CH_3COF avec l'appareil décrit à la page 14.

Pour les mesures de la température, nous avons utilisé un thermomètre à pentane, étalonné. Les valeurs sont corrigées pour la colonne émergente; l'appréciation est de $\pm 0,5^\circ$.

Nous avons obtenu :

Bain réfrigérant	Température $^\circ\text{C} \pm 0,5$	Pression Torr $\pm 0,1$
Oxygène liquide	- 183	0,0
CO_2 sol. dans méthylcellosolve	- 78	38,5
NH_3 liquide	- 52	133,0

II. Pression de vapeur du complexe du fluorure d'acétyle avec le trifluorure de bore.

Le composé d'addition est placé dans l'appareil (p.14) et nous avons fait varier les températures dans l'ordre indiqué au tableau suivant. La pression de vapeur s'établit rapidement et réversiblement, ainsi qu'il ressort de l'examen de ce tableau. L'équilibre atteint, nous avons contrôlé la constance de la pression pendant environ 6 heures pour chaque mesure.

Nous avons obtenu :

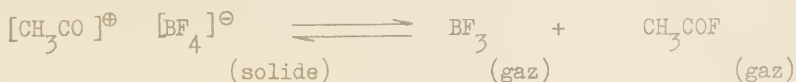
Points de la courbe fig. 3	Bain réfrigérant	Température $^\circ\text{C} \pm 0,5$ $^\circ\text{K} \pm 0,5$		Pression Torr $\pm 0,1$
----------------------------------	---------------------	--	--	----------------------------

	CO_2 solide ds. méthylcellosolve	- 78	195	0,0
1	NH_3 liquide	- 50,5	222,5	6,9
2	glace et sel •	- 19	254	34,2
3	NH_3 liquide	- 55	218	5,2
4	glace fondante	0	273	102,8
5	NH_3 liquide	- 53	220	5,6

La courbe de la pression de vapeur est donnée à la figure 3. Si la variation de l'enthalpie au cours de la transformation du complexe était constante, on devrait obtenir une droite en portant le logarithme de la pression totale P en fonction de l'inverse de la température absolue 1/T. Admettant cette hypothèse, nous avons tracé la droite de régression satisfaisant le mieux aux points expérimentaux et nous l'avons également portée sur la figure 3.

III. Calcul de la variation d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie.

Seel (22) a déjà indiqué que le fluoborate d'acétylium présente une pression appréciable de trifluorure de bore. Nous admettons donc que la pression de vapeur observée est due à la réaction de décomposition du complexe selon l'équation :



La pression de vapeur de CH_3COF étant plus élevée que celle du complexe, nous admettons également que le CH_3COF est sous l'état gazeux. De plus, nous faisons l'hypothèse que la pression de vapeur de $[\text{CH}_3\text{CO}]^{\oplus} [\text{BF}_4]^{-}$ solide, est constante et négligeable.

La constante d'équilibre de cette réaction est alors donnée par :

$$K = \left(\frac{P}{2} \right)^2$$

Il est possible de calculer les valeurs approchées des variations de l'enthalpie (ΔH^0), de l'enthalpie libre (ΔG^0) et de l'entropie (ΔS^0) de la réaction de décomposition du complexe selon la réaction donnée, au moyen des relations :

$$\Delta H^0 = \frac{R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K ; \quad \Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T}$$

Nous avons obtenu :

Intervalle de température ΔT	ΔH^0 Kcal / mole	ΔG^0 Kcal / mole	ΔS^0 Cal/mole. degré
220 - 254	$11,8 \pm 0,4$	$4,2$	32
254 - 273	$15,9 \pm 0,8$	$3,5$	47
220 - 273	$13,1 \pm 0,3$	$3,9$	37

La droite de régression donne $\Delta H^0 = 13,6$ Kcal/mole.

Si notre hypothèse est exacte, la réaction de synthèse du fluoborate d'acétylium à partir de CH_3COF et BF_3 est exothermique et exergonique. La diminution de l'entropie comprend une forte diminution du désordre moléculaire en passant de l'état gazeux à l'état cristallin.

La valeur numérique que nous obtenons pour cette chaleur de réaction, déterminée ainsi pour la première fois, concorde suffisamment avec celle que l'on peut obtenir d'un calcul théorique approché de Seel (22) : ΔH^0 compris entre -8 et -22 Kcal/mole.

IV Pression de vapeur du complexe des chlorures d'acétyle et d'aluminium.

Nous avons également étudié par la même méthode la pression de vapeur du complexe formé par les chlorures d'acétyle et d'aluminium. Mais l'équilibre ne s'établit que très lentement. A 0°C , par exemple, après 10 jours, la pression de vapeur avait atteint environ 25 Torr, mais elle n'était pas encore stabilisée.

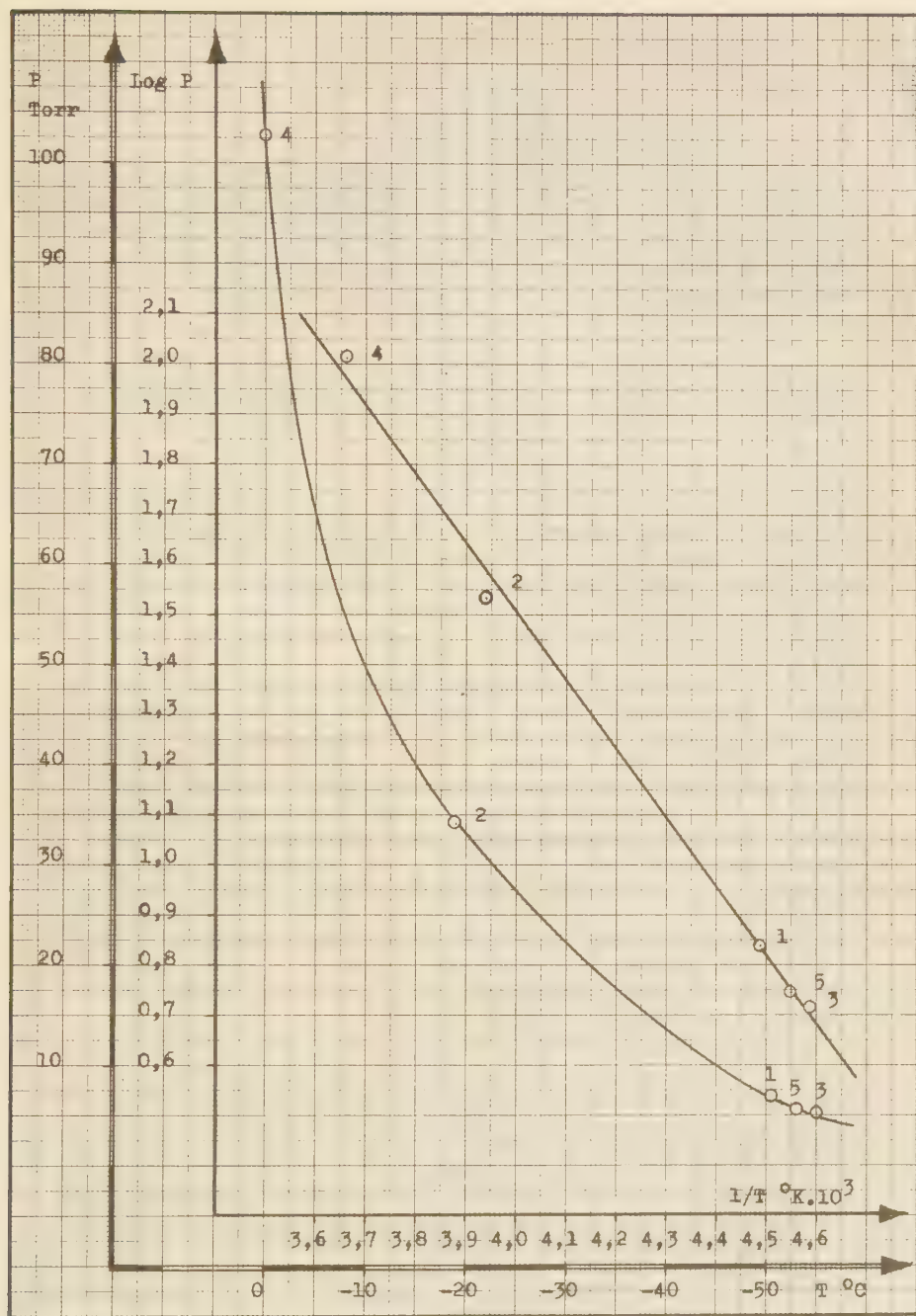


Fig. 3 : Courbe de la pression de vapeur du fluoborate d'acétylium

R E S U M E .

- I. Nous avons étudié une méthode de préparation des complexes des chlorures d'acétyle et de mésitoyle avec le chlorure d'aluminium; nous les avons obtenus purs, sous la forme de solides pratiquement incolores. Nous avons également préparé le complexe formé par le fluorure d'acétyle avec le trifluorure de bore, selon la méthode de Seel.
- II. Nous avons déterminé pour la première fois les spectres d'absorption infrarouge de ces trois complexes et nous les avons comparé avec ceux des substances qui servent à leur synthèse.
- III. Dans le composé d'addition fluorure d'acétyle-trifluorure de bore, nous avons retrouvé les bandes d'absorption caractéristiques de l'ion fluoborate BF_4^- , présentées par divers fluoborates minéraux. Dans le cas des trois composés d'addition des chlorures d'acétyle, de mésitoyle et de sodium avec le chlorure d'aluminium, nous trouvons une bande d'absorption de même fréquence, que nous attribuons à l'ion chloroaluminate AlCl_4^- .
- IV. Dans les spectrogrammes des trois complexes, la bande caractéristique de la liaison carbone-halogène des halogénures d'acide disparaît.
- V. La bande de vibration de valence du groupe carbonyle des trois halogénures d'acide disparaît pratiquement des spectrogrammes des trois composés d'addition. Une fréquence nouvelle, intense, apparaît dans le domaine habituellement réservé aux triples liaisons, vers 2300 cm^{-1} . Nous l'attribuons à la vibration de valence du groupe carbonyle des ions acétylium et mésitoylium.
- VI. Nous pensons que la formule de résonance :
- $$\text{X}_3\text{Me} \dots \underset{\text{R}}{\text{XC}} = \text{O} \longleftrightarrow \text{X}_3\overset{\ominus}{\text{MeX}} \cdot \underset{\text{R}}{\text{C}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}} \quad \begin{array}{l} \text{Me : Al ou B} \\ \text{X : Cl ou F} \end{array}$$
- peut s'appliquer à ces trois composés, mais que la structure limite non-ionisée contribue très faiblement à l'état normal du système. Ces composés d'addition méritent les noms de fluoborate d'acétylium, de chloroaluminates d'acétylium et de mésitoylium.
- VII. Nous avons mesuré la pression de vapeur du composé d'addition du fluorure d'acétyle et du trifluorure de bore et calculé la variation d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie au cours de la réaction de synthèse à partir des fluorures gazeux.

BIBLIOGRAPHIE .

- 1) B.N. Mentshutkin, J. Russ, Phys. Chem. Soc. 42, 1298 (1910); J. Chim. phys. 9, 538 et 558 1911.
- 2) J. Boeseken, Rec Trav. chim. Pays-Bas 19, 19 (1900); Ibid. 20, 102, (1901).
- 3) A. Combes, C.r. hebdom. Séances Acad. Sci. 103, 816 (1886); Ann. chim. phys. [6] 12, 199 (1887).
- 4) G. Perrier, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 116, 1298 (1893).
- 5) C. A. Thomas "Anhydrous Aluminium Chloride in Organic Chemistry" New York (1941).
- 6) H. Meerwein, Liebigs Ann. Chem. 455, 227 (1927); Ber. deutsch. chem. Ges. 61, 1840 (1928).
- 7) W. Hückel "Theoretische Grundlagen der organischen Chemie" 1, 9ème Ed. Leipzig (1956). p. 697.
- 8) E. Wertyporoch & E. Firla, Z. physikal. Chem A 162, 398, (1932).
- 9) Fr. Fairbrother, J. chem. Soc. 1937, 503; ibid. 1941 293; Trans. Farad. Soc. 37, 763 (1941).
- 10) G. Baddeley & D. Voss, J. chem. Soc. 1954, 418.
G. Baddeley, Quart. Rev. 8, 355 (1954).
- 11) H. Kronberg, J. prakt. Chem. 61, 494, (1900).
- 12) G. Illari, Gazz. chim. ital. 77, 492 (1947).
- 13) N.N. Lebedev, Z. obsch. Chim. 21, 1788 (1951) et Chem. Abstr. 46, 6586a.
- 14) I. Cooke & B.P. Susz, Helv. 37, 1273 et 1280 (1954).
- 15) J. Boeseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 29, 85 (1910).
- 16) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry" New York (1953) p. 295.
- 17) H.C. Brown & W.H. Bonner J. Amer. chem. Soc. 76, 605, (1954).
H.C. Brown et coll., Ind. Eng. Chem. 65, 1462 (1953).
- 18) R. Pajean, Bull. soc. chim. France 13, 544 (1946).
- 19) J.M. Tedder, Chemistry & Industry 1954, 630.
- 20) Ph. Gore, Chemistry & Industry 1954, 1385.
Chem. Rev. 1955, 229.

- 21) H. Gerding & V. Houtgraaf,
V. Houtgraaf, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 72, 21 (1953)
Thèse, Amsterdam (1954).
- 22) Fr. Seel, Z. anorg. allg. Chem. 250, 331 (1953).
- 23) N. Miller, Nature 158, 950 (1946).
- 24) H.S. Booth &
D.R. Martin, "Boron trifluoride and its Derivatives" New York (1948).
- 25) J.H. Simons, "Fluorine Chemistry" 2
New York (1954).
- 26) G. Oláh & St. Kuhn, Ber. deutsch. chem. Ges. 89, 866.
(1956).
- 27) Fr. Seel & H. Bauer Z. Naturforsch. 2b, 397 (1947).
- 28) H. Burton & P.F.G. Praill. J. chem. Soc. 1950, 1203 et 2034,
ibid. 1951, 522, 529 et 726.
- 29) A. Walsh & J.B. Willis, J. Chem. Physic 18, 552 (1950).
W. Brügel, "Einführung in die Ultrarot Spektroskopie" Darmstadt (1954) p. 168.
- 30) L.M. Smorgonskii, Ž. obšč. Chim. 21, 655 (1951) et
Chem. Abstr. 45, 9504e.
- 31) A.I. Mashentsev, Ž. obšč. Chim. 11, 1135 (1941) et
Chem. Abstr. 37, 19904.
- 32) G. Balz & G. Schieman Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1186
(1927).
- 33) E. Wiberg &
W. Mathing, Ber. Deutsch. chem. Ges. 70, 690
(1937).
- 34) A.I. Vogel, "Textbook of Practical Organic Chemistry" London (1951) p. 584.
Loc. cit. p. 173.
- 35) A.I. Vogel, Angew. Chem. 63, 118 (1951).
- 36) M. Pestemer,
- 37) G. Charlot &
D. Bézier, "Méthodes Modernes d'Analyse Quantitative Minérale" Paris (1949) p.290
et 386.
- 38) Org. Syntheses, Coll. Vol. 3, 553 et 556.
- 39) Org. Syntheses, 11, 24.
- 40) R.G. Kadesch &
S.W. Weller, J. Amer. chem. Soc. 63, 1310 (1941).
- 41) K.W. Kohlrausch, "Ramanspektrem" Leipzig (1943),
p. 248, 307 et 283.
- 42) A. Seewann-Albert &
L. Kahovec, Acta Physica Austriaca 1947, 352.

- 43) A. Chrétien & E. Lous, C. r. hebd. Séances Acad. Sci.
217, 451 (1943).
 - 44) R.S. Rasmussen & J. Amer. chem. Soc. 71, 1073 (1949).
 - 45) R.R. Brattain, Trans. Farad. Soc. 45, 693 (1949).
 - 46) N. Sheppard, "The Infra-red Spectra of Complex
Molecules" London & New York 1954
p. 270.
 - 47) L.J. Bellamy,
 - 47) H.W. Morgan, P.A. Staats & J.H. Goldstein J. chem. Physics 25, 337 (1956).
 - 48) C.R. Bailey, J.B. Hale & J.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London) [A] 161
107, (1937).
 - 49) D.A. Gage & J. chem. Physics 7, 455 (1939).
 - 50) E.F. Barker, J. chem. Physics 6, 424 (1938).
 - 50) D.M. Yost & coll.,
 - 51) M.J. Murray, F.F. Cleveland & R.H. Saunders, J. Amer. chem. Soc. 63, 3131 (1941);
ibid, 64, 1181 (1942).
 - 52) W. Klemperer, J. chem. Physics 24, 353 (1956).
 - 53) G.L. Coté & H.W. Thompson, Proc. Roy. Soc. (London) [A]
210, 217 (1951).
 - 54) C. Duval & J. Lecomte, Bull. Soc. chim. France 14, 1057
(1947).
 - 55) B.L. Crawford Jr. & J. chem. Physics 9, 69 (1941).
 - 55) S.R. Brinkeley Jr,
 - 56) J.J. Wuhrmann & Arch. Sciences 9, 340 (1956).
 - 56) B.P. Susz,
 - 57) G. Herzberg, "Infrared and Raman Spectra of Poly-
atomic Molecules" New York (1945).
 - 58) J.J. Wuhrmann & Arch. Sciences 9, 82 (1956).
 - 58) B.P. Susz,
 - 59) G.W. Wheland, "Resonance in Organic Chemistry"
New York (1955) p. 173 et 177.
-

